材料科学与技术丛书

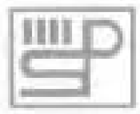
R. W. 卡恩　P. 哈森　E. J. 克雷默　主编

（第12卷）

聚合物的结构与性能

〔美〕E. L. 托马斯 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 12 卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

聚合物的结构与性能

〔美〕E.L.托马斯　主编

施良和　沈静姝　等 译

科学出版社

1999

图字：01-97-1624 号

图书在版编目（CIP）数据

聚合物的结构与性能/〔美〕E. L. 托马斯主编；施良和等译. -北京：科学出版社，1999.8
（材料科学与技术丛书：第 12 卷）
书名原文：Structure and Properties Polymers

ISBN 7-03-007189-1

Ⅰ. 聚… Ⅱ. ①托…②施… Ⅲ. 高聚物-工程材料-结构性能 Ⅳ. TP324.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 38350 号

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1999 年 8 月第 一 版　开本：787×1092 1/16
1999 年 8 月第一次印刷　印张：44
印数：1—3 000　字数：1020 000

定价：97.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉）

Materials science and technology: a comprehensive treatment,
ed. by R. W. Cahn ... Weinheim; New York; Basel;
Cambridge; Tokyo: VCH.
Vol. 12. Structure and properties of polymers. 1993

Structure and properties of polymers/ Vol. ed.: Edwin L.
Thomas. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo:
VCH, 1993
(Materials science and technology; Vol. 12)

#《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

丛 书 序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术（有时称材料工程）更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科企书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性形变和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，木丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1992年11月

前　　言

第12卷包含一系列有关聚合物材料的文章，所有文章涉及从基础方面来理解结构与性能间的关系。由于现在已经能够合成具有特定复杂性的聚合物分子，它们具有很大数目的自由度，因而在各种材料中，它们可能具有最多种凝聚态结构并导致丰富的物理行为和性能。一个材料科学工作者第一次遇到聚合物时会特别注意到熵在这些体系结构与性能中所扮演的非常重要的角色。本书第1章涉及聚合物基本化学结构及合成模型聚合物的必要性，接着介绍聚合物的不同结构状态。阐明了聚合物分子链尺寸和橡胶弹性是与理想气体和布朗运动的统计热力学有强烈的相关性。大多数高分子材料至少是部分非晶的——玻璃、橡胶和凝胶主要是非晶材料。这些题目在第2章和第8章中综述。第5章讨论了液晶态。原来认为高分子液晶态是不寻常的，但是现在已经合成了数以千计的高分子液晶后，人们已经接受它是那些天然趋向有序取向分子的中间相。第3章讨论的是完美程度接近小分子结晶的聚合物单晶。第4章涉及半结晶态并阐明折叠晶片如何排列成球晶状的超结构。二种或更多种聚合物共混形成聚合物合金在工业上是重要的，第6章叙述了由亚稳相分离或成核和增大所引起的二相微结构来控制聚合物共混物的形态结构。至于利用流变加工等有关方法来控制相区大小将在丛书的第18卷中作更详细的讨论。

由于高分子材料的结构复杂性，了解它们的结构与性能的关系成为一个挑战。随着计算能力的持续发展，聚合物分子可以更实际地被模拟。不同结构状态中链堆砌的模拟，理所当然是理解性能的关键。在第2章中展现了玻璃态柔性链聚合物中机械力对构象的影响的初步研究，而在第13章中展现了刚性伸直链聚合物的同类研究。聚合物流变学、表面、界面和扩散性能在基础方面的最新进展则在第9章和第14章中讨论。相转变和分子流变学显著受益于结构明确的模型聚合物的合成成功（第1章）。特别是氘标记技术有助于一些关键的固相实验的成功，氘代分子与原先分子间细微化学差异可以允许深入了解表面富集现象，这将在第14章中讨论。第6章讨论的相转变理论由于聚合物比小分子具有更长的长度和较长的弛豫时间，这就使它可以作为一个非常好的理论检验的实验体系。

由于聚合物的大部分用途依赖于它的机械性能，这些性能的叙述是非常详尽的，包括弹性（第7章）、粘弹性（第9章）、塑性（第10章）和断裂行为（第15章）。聚合物除了能对机械力作出各种响应外，它们还具有非常好的

介电和光学性能。第11章提供一个对介电性能的广泛评述并特别注重分子和结构的影响。第12章是有关光学性能的，特别注意了对聚合物光纤通信和纤维光学中的非线性光学性能等应用中的有关基础问题。

我十分感谢第12卷各章的撰稿人的参与写作，促成了这本具有广泛覆盖面的非常好的聚合物结构与性能的书得以出版。很不幸的是作者之一 Robert Ullman 博士虽然身患重病仍努力写完他的那一章。他于1992年8月去世，我沉重地将此卷奉献给他以示纪念。

E. L. 托马斯

Cambridge，MA，1993年6月

目　　录

1　材料科学中的模型聚合物

Lewis J. Fetters

Exxon Research and Engineering Co. , Corporate Research Science Laboratory, Clinton Township, Annandale, NJ, U. S. A.

Edwin L. Thomas

Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Cambridge, MA, U. S. A.

（俞　浩　赵得禄 译　施良和 校）

目录

符号与缩语表

DP_n	数均聚合度
c	聚合物浓度，g/cm^3
d_t	管径（蠕动模型）
l	管长
G_N	平台区模量
M_i	第 i 种分子的分子量
M_n	数均分子量
M_w	重均分子量
M_Z	Z 均分子量
M_η	粘均分子量
N_i	第 i 种分子的摩尔数
R	模型高分子末端距
T_g	玻璃化转变温度
w_i	第 i 种分子的重量分数

$[\eta]$	特性粘度,cm^3/g
ρ	聚合物熔体密度,g/cm^3

FTIR	傅里叶变换红外光谱
GPC	凝胶渗透色谱法
LC	液晶
LCP	液晶聚合物
NMR	核磁共振
NSE	中子自旋回波
RIS	旋转异构态
ROMP	开环置换聚合
SANS	小角中子散射
SAXS	小角 X 光散射
SEC	尺寸排阻色谱法
TEM	透射电镜

· p. 3 ·[1]

1.1 简 介

材料科学家们希望所测试的样品是大尺寸纯净单晶体。这样的样品使我们能够在各结晶方向上考察完全各向异性的物理性质，从而能够全面表征其结构-性能关系。事实上，通常正是对某种给定性质进行有针对性的各种截然不同的测试，才使得人们对这种材料产生了兴趣。人们最初能认识到聚合物是有用之材，可能是因为周围环境中的天然聚合物——木材中的纤维可用于建房，而动、植物中的纤维可用于制成衣服。从高分子科学的初期起，这种新合成材料的崭新、多变的性质立刻就为人们所认识，譬如，在发现了尼龙的聚合反应后，研究人员意识到，通过对加工条件的小心控制，一种简单的聚合物可以表现出多种多样的特性。因此，尼龙也可被归人纤维一族，并且可以方便地通过拉伸长度、拉伸温度及后热处理来控制它的特性。

聚合物行为的多样性源自聚合物可能采取的繁多的结构状态：溶液，熔体，玻璃体，晶体，液晶，凝胶和橡胶，而这些状态又源自大分子的化学性质的多样性。并且，由于高分子在构象上的千差万别，一种高分子就可以产生数目惊人的不同结构！很难想像，一种材料可以取代橡胶而具备它那些产生于其构象多样性的独特物理性质(见第 2 章、第 8 章和第 9 章)。

除了与工程技术有关的特性，比如百分之几百的可逆形变(橡胶弹性)以及为钢材 1.5 倍的杨氏模量(刚性棒状纤维)，聚合物分子还为科学家提供了基础研究的广阔天地。从柔性链到刚性棒，科学家们一直在试图了解各种聚合物行为。由于高分子材料非常复杂，这项工作变得极具挑战性。聚合物之所以具有复杂性是由于对它们的合成通常不能得到简单的单一组成的样品。通常它们在固态下的组合发生在几个长度标尺上，而要达到平衡态所需的相对漫长的时间尺度往往大大超过了实验所允许的时间范畴。既然聚合物的复杂性不可避免，理所当然地，现代聚合物合成化学家应用制备模型材料的方法来解决由合成的复杂性所产生的种种难题。

所谓模型材料，是指这样一些试样，其分于特性参数可被总体平均值很好地体现出来。这就是说每一个分子与任何一个其它分子完全相同(理想单分散聚集体)，或者分子的集合可对应于一个由某给定随机过程产生的统计学集合(理想无规聚集体)。对模型材料进行的实验得益于其对分子中变量反应的特定性，因而使对于结构-性能关系的更为精确的诠释和测试成为可能。

· p. 4 ·

过去的 50 多年来，高分子化学家们在对大分子链结构的控制上取得了重要进展。最初，在制备大多数聚合物的聚合反应中，聚合物或多或少是随机地产生于数目庞大的可能的化学连接方式，因此，产物大分子往往十分复杂。当时，化学家们的首要任务是高得率和高分子量。这些在组成、立体结构、序列分布和分子长度上的分散性意味着所得材料只能以分子平均特性来表征。越来越清楚的是，不同的物理研究方法只对不同平均值或分子分

1) 为原著页码，仅供参考。——译者注

布的样品敏感。例如，多分散性导致产生了平均分子量的差异。$\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$，式中 M_z 是 Z 均分子量（排阻色谱法），M_w 是重均分子量（光散射法），M_η 是粘均分子量（粘度法），M_n 为数均分子量（渗透压法）（表征方法见第 2A 卷，第 1 章）。

由于高分子材料具有相当宽的分布特性，早先的工作者不得不较多地采用定性的方法而不是针对由相同大分子集合构成的纯的材料进行测试来满足他们的要求。定量材料科学（就像如今半导体领域正在应用着的那样）即将在高分子领域得到应用。过去测定所谓"纯"试样时由于多种分子集合而使分子响应范围变宽，造成结果特征性差。高度特定的分子行为的小心而精确的表征正在取代它们的地位。应用模型材料为许多方面的研究工作带来了便利，例如聚合物动力学、吸附、嵌段共聚物形态学、扩散（包括示踪扩散和自扩散）、流变学，由小角中子散射（SANS）得到的无扰链尺寸及其温度系数——小角中子散射能够在聚合物熔体的真实环境中对上述参数进行评估。借助记氘原子，以过氘代单体或是以氘饱和的氢化聚二烯的方式，可使 SANS 研究成为可能。

在临近 21 世纪的今天，三项工作对于由传统的统计学上复杂的材料向新的，精确定义的未来材料的转变来说尤为重要。首先，在新合成方法方面的努力，包括基因重组技术、使对惟一特定的大分子的合成成为可能。其次，在对上述物质的分子特性进行精确测量的仪器测试手段也在不断取得进展。第三，对以上分子进行前所未有的实际模拟计算能力的巨大进步，为将来理解结构-性能关系提供了光明的前景（见第 2 章）。所有这三项工作，加上高分子科学家与分子生物学家的构想和技巧的结合，以及高分子化学家与材料学家的紧密协作，必将为"大分子材料科学"的成功作出重大贡献。

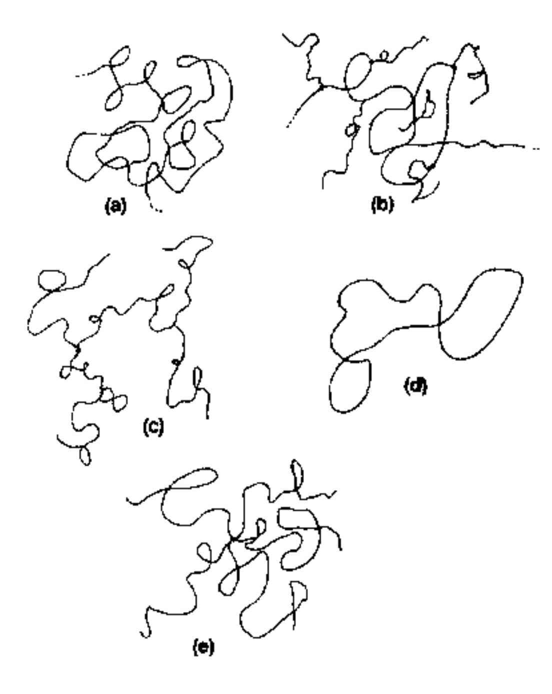


图 1-1　不同结构的大分子的示意图：(a)线形柔性链；(b)支链形；(c)H-形；(d)环形；(e)星形

1.2　聚合物的合成

· p. 5 ·

均聚物、嵌段共聚物和功能高分子的合成不仅具有学术价值，而且具有商业价值。从这个意义上来说，阴离子聚合（活性聚合）由于它自身直到今天，仍具备以定量产率制备上述模型大分子的能力，因而具有独特的地位。由于聚合反应多半缺乏自发终止因素，其结果可能产生多种链结构，例如：线形，支链形，H-形，环形和星形（见图 1-1）。星形聚合物包括规则成臂的均聚物和嵌段共聚物星形，不对称星形以及最近的 mikta（混合）臂星形。mikta 星形为 A_2B 或 ABC 类分支星形，不同种类的均聚物支臂从共同的连接点上放射状伸出（Iatraou 和 Hadjichristidis，1992）。

1.3 活性聚合物

活性阴离子聚合系统，严格来讲，可以应用有机锂引发剂、烃类溶剂，在去除了氧和其它质子杂质的条件下得到。在适当条件下，引发可以进行得十分迅速并可得到近单分散的分子量分布。表 1-1 给出了尺寸排阻色谱法(SEC)对低分子量如 10^3 的 1,4-聚丁二烯的表征结果。正如所预计的那样，多分散指数随分子量增大而递减。反应在 20℃下进行，催化剂为四丁基锂，聚合反应溶剂为环己烷。

表 1-1　对低分子量聚丁二烯的 SEC 不均一性测定

$M_w\times10^{-3}$ (g·mol^{-1})	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_z}{M_w}$	$\frac{M_{z+1}}{M_z}$
1.00	1.08$_0$	1.07$_2$	1.06$_2$
1.05	1.09$_8$	1.07$_8$	1.07$_4$
1.05	1.07$_4$	1.06$_6$	1.05$_9$
1.15	1.07$_4$	1.06$_9$	1.06$_9$
2.00	1.07$_4$	1.06$_5$	1.06$_6$
3.60	1.03$_5$	1.03$_3$	1.03$_3$
4.30	1.02$_9$	1.02$_8$	1.02$_5$
5.90	1.02$_1$	1.02$_4$	1.02$_4$
6.50	1.02$_3$	1.02$_3$	1.02$_3$
13.0	1.02$_3$	1.02$_2$	1.02$_2$
18.0	1.02$_4$	1.02$_3$	1.02$_3$
36.0	1.01$_8$	1.01$_8$	1.01$_8$

因为每个引发剂分子将产生一条生长链，所以材料的分子量可通过调节单体[M]/引发剂[I]的比例这样一种简单的方法来控制。因此，从聚合反应数均聚合度，即 DP_n 的角度，我们得到：

$$DP_n=\frac{[M]_0}{[I]_0} \tag{1-1}$$

式中下标表示初始反应浓度。

· p.6 ·

通常情况下，在烃类溶剂中的活性链末端，即所谓的“活性中心”，能将其活性保持一段时间，这远远超出了整个转变所需时间。因此，不同的分子量矩数，在实验误差范围内，实质上并没有什么区别。它们可被如下定义：

$$\text{数均分子量}:M_n=\frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i} \tag{1-2}$$

$$\text{重均分子量}:M_w=\sum w_iM_i=\frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i} \tag{1-3}$$

$$Z\text{ 均分子量}:M_z=\frac{\sum w_iM_i^2}{\sum w_iM_i}=\frac{\sum N_iM_i^3}{\sum N_iM_i^2} \tag{1-4}$$

$$Z+1\text{ 均分子量}:M_{z+1}=\frac{\sum w_iM_i^3}{\sum w_iM_i^2}=\frac{\sum N_iM_i^4}{\sum N_iM_i^3} \tag{1-5}$$

式中 $w_i=c_i/c$，表示第 i 种分子在聚合物中的重量分数，N_i 是分子量为 M_i 的第 i 种分子的摩尔数。一个近单分散聚合物的粘均分子量事实上与 M_w 相同。如表 1-1 所示，不同分子量矩数的比值仅当考察高分子长度不均一特征时充当必要的参考数据。

在烃类溶剂中基于有机锂的聚合体系的另一特征是有可能对聚二烯的微观结构进行控制(见图示 1)。醚(ROR′)，胺(NR_3)或二胺($R_2N—CH_2CH_2—NR_2$)可用作改性剂使其发

生 1,2 加成。

•p.7•

$$H_2C{=}C(R){-}C(H){=}CH(R') \xrightarrow{R''Li} \left[-C(H)(H){-}C(R){=}C(H){-}C(R')(H)-\right]$$ 1,4 结构

$$\xrightarrow[\text{modifier}]{R''Li} \left[-C(H)(H){-}C(R)(C(H){=}C(R')(H))-\right]$$ 1,2 结构

or $$\left[-C(H)(H){-}C(R){=}C(H){-}C(R')(H)-\right]\left[-C(H)(H){-}C(R)(C(H){=}C(R')(H))-\right]$$ 1,4 及 1,2 结构

图示 1

对聚二烯的饱和(加氢,译者注)反应可得到保持着母体材料窄分子量分布的聚烯烃结构。若有必要对其进行标记以进行中子散射研究,可用氘替代氢。一些以此法制备的聚烯烃见图示 2。

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 聚乙烯 / 无规乙烯-丁烯共聚物

$H_2C{=}C(CH_3){-}CH{=}CH{-}CH_3$ 无规立构聚丙烯

$H_2C{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$ 乙丙交替共聚物

$H_2C{=}CH{-}C(C_2H_5){=}CH_2$ 乙烯-丁烯-1 交替共聚物

图示 2

链端活性的保持可用于制备星形材料。最为切实可行并且可控的路线包括氯代硅烷路线,例如,$4PLi+SiCl_4 \rightarrow P_4Si+4LiCl$,式中 P 表示线型聚合物。这种方法可制备出多达 128 个臂的星形。通过随后与不同单体的聚合,我们可得到二或三嵌段的共聚或三聚聚合物。

然而,对此类聚合反应实施的条件仍需引起注意。通常实验允许的温度范围为 0℃至 50℃,更高的温度会导致活性中心的失活作用。例如,导致锂化氢的消去反应或金属化作

用（Antkoviak，1971；Kern 等，1972；Anderson 等，1972；Roovers 和 Bywater，1973；Neutwig 和 Sinn，1980；Broske 等，1987；Pennessi 和 Fetters，1988）。同时也应避免使用可能引起链转移的溶剂。甲苯经常被用作聚合反应的溶剂，但这并不是个合适的选择，因为会发生如下反应(Gatzke，1969)：

$$PLi + CH_3-C_6H_5 \rightarrow PH + LiCH_2-C_6H_5$$

显然此类反应将导致分子量分布的变化。

对活性中心的终止反应同样谨慎待之，因为哪怕是痕量的氧，例如在甲醇中的氧，都会引起链的偶合(Fetters 和 Firer，1977)。理想情况下，活性中心的失活作用按下列步骤发生：

$$PLi + CH_3OH \rightarrow PH + CH_3OLi$$

氧气的存在可导致发生下列副反应：

$$(PLi)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow P—P + Li_2O$$

链末端的过渡态含有自由基，它们可直接偶合，因而使分子量分布发生变化。有机锂中存在缺电子键而使高分子本身在烃类溶剂中结合成为二聚体，这也促使了二聚化作用的发生。

1.4 制备模型聚合物的条件

应用其它的加成聚合机理只能部分地重现阴离子聚合的高度可控性。这些聚合方法包括阳离子聚合（主要用于异丁烯聚合）、Ziegler-Natta 自由基聚合、开环取代聚合(ROMP)以及基团转移聚合。它们中的许多聚合体系又可被描述为假活性聚合、不死聚合、准活性聚合、活性增强聚合和真活性聚合。正如 Quirk 和 Lee(1992)所指出的，“活性聚合”一词仅用于不具有终止或链转移的体系。以下将详细说明这些聚合过程（活性聚合等）以及赋予产物大分子以特性从而使其成为模型材料的步骤。

·p.8·

阴离子聚合体系中无自发终止因素，这已在 20 世纪 30 年代中期为 Ziegler 和他的同事(Ziegler，1936；Ziegler 和 Jacob，1934；Ziegler 等，1934，1936)以及 Abkin 和 Medvedeev(1936)所认识到。1940 年 Flory 预测此类体系的分子量将呈泊松分布(Flory，1940)。大约 20 年后此类聚合物首先以聚-α-甲基-苯乙烯(Sirianni 等，1959)和聚苯乙烯(Wenger，1960)被制备出来。这两种聚合体系都在干冰温度下以四氢呋喃作为聚合反应溶剂，引发剂分别为萘钠和二苯基钠。

尽管如此，醚类溶剂和离子钠在用于制备模型聚合物时仍有其局限性。聚苯乙烯的聚合极为迅速——这就要求对热交换和混合问题格外注意——并且，钠的使用不利于得到高 1，4 的聚二烯。另一个颇为微妙的问题是类似萘基钠的引发剂的短期（以小时计）不稳定性，这是这种有机金属类引发剂的支持者所没有认识到的一个方面。

·p.9·

因此，可供选择的引发剂为溶于烃的有机锂类物质。其中，Ziegler 在他的工作中使用了正-丁基锂。基于有机锂的烃的聚合可直接得到近单分散的分子量分布（图 1-2），伴随产

生多种微观结构(表 1-2a 及表 1-2b)的聚二烯，同时，生成稳定的活性中心，这使得在不发生副反应的情况下能够进行接近定量的链端官能化反应。

表 1-2a　聚合温度对聚二烯链结构的影响(Young 等，1984)

(1) 聚异戊二烯[a]

温度(℃)	[s-BuLi] 10^3	溶剂	微结构[b]			
			反-1,4	正-1,4	3,4	1,2
46	0.01	无	1	95	4	—
20	0.01	无	1	95	4	—
0	0.01	无	2	95	3	—
−25	0.01	无	3	93	4	—
40	1	乙烷	18	76	6	—
−25	1	乙烷	18	78	4	—

(2) 聚丁二烯[a]

温度(℃)	[s-BuLi] 10^3	溶剂	微结构[b]			
			反-1,4	正-1,4	3,4	1,2
35	0.007	无	9	85		6
20	0.007	无	9	86	—	5
0	0.007	无	7	86	—	5

a 单体=2.5M；b 以 300MHz^{1}H-NMR 测得。

表 1-2b　在溶剂化介质中制备的聚二烯的微结构(Young 等，1984)

(1) 聚异戊二烯[a]

溶剂	阳离子	温度(℃)	正-1,4(%)	反-1,4(%)	3,4(%)	1,2(%)
THF	Li	30		12	59	29
THF	free anion	30		22	47	31
THF	free anion	−70		10	45	31
Ether	Li	20		35[a]	52	13
Ether	Na	20		17[a]	61	22
Ether	K	20		38[a]	43	19
Ether	Cs	20		52[a]	32	16
Dioxan	Li	15	3	11	68	18
TMEDA[b]	Li			30	55	15
TMEDA[c]	Li			25	45	30
DME	Li	15				
Radical polymer			63	25	6	6

(2) 聚丁二烯

溶剂	阳离子	温度(℃)	正-1,4(%)	反-1,4(%)	3,4(%)	1,2(%)
THF	Li	80		25		70
THF	Li	15		13		87
THF	Na	0	6	14		80
Dioxan	Na	15		15		85
	K	15		45		55
	Cs	15		59		41
Radical polymer			25	50		25

a 顺式及反式 1,4 构型未加以分离，但预计反式占优；b 主要溶剂为苯；碱：Li 比值为 60：1；c 主要溶剂为己烷；碱：Li 比值为 1：1。

SEC(也即凝胶渗透色谱法,GPC,见第2A卷,第11章)的应用使我们能细致而迅速地洞见分子量分布。然而,应当引以为诫的是,把常被引用的但却被滥用了的 M_w/M_n 的比值,也即所谓多分散指数,当作是近单分散的标志。在 Quirk 和 Lee(1992)进行的一个设计精巧的实验中,甲醇按计划引起聚苯乙烯的终止。在三次苯乙烯(单体)的添加之前,活性中心的浓度以每次5%递减。实验的结果见图1-3和表1-3。从中可以看到尽管在聚合期间损失了15%的活性中心,但仍得到为1.07的值,这个数值产生了"活"的体系仍在正常运转的假象。M_w/M_n 比值可能产生的误导作用还可被进一步放大,图中所示的明显的两峰或三峰体系甚至也可表现出类似窄链长分布的 M_w/M_n 值。表1-4中的计算结果表明,即使是相对较小的 $M_w/M_n=1.12$ 和1.21的多分散指数也只是在掩饰这些材料的不令人满意的特性(见图1-4)。在文献中不难发现,有此类比值的均聚物和嵌段共聚物却被描述成"单分散"(Puskas 等,1992)。

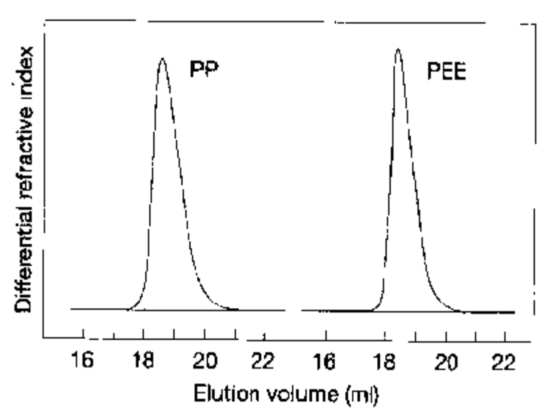


图1-2 无规立构聚丙烯及无规立构聚乙基乙烯的SEC色谱图。前者由聚-2-甲基-1,3戊二烯氢化而来,后者得自氢化聚-1,2-丁二烯

· p. 10 ·

表1-3 仲丁基锂引发的聚苯乙烯渐增聚合中,甲醇终止(每一次单体添加终止5%)对作为转化率函数的 M_n, M_w 及 M_w/M_n 的影响

试样	转化率[a] (%)	分子量 (g/mol)	M_w(calc.) (SEC)(g/mol)	M_n(peak) M_n(SEC)(g/mol)	M_w/M_n(SEC)
A	25	5.5×10^3	5.6×10^3	5.4×10^3	1.02
B	58	13.6×10^3	13.5×10^3	13.2×10^3	1.03
C	80	19.4×10^3	19.0×10^3	18.0×10^3	1.04
D	100	24.8×10^3	$25\ \ \times10^3$	23.1×10^3	1.07

a 按指定百分数转化率下得到的全部聚合物计。

· p. 11 ·

对于分子量分别为 M_{n_1} 和 M_{n_2} 的两种单分散链的双峰混合物,描述其 M_w/M_n 比值和其中较低分子量分子重量分数的 w_1 的关系的一般方程为

$$\frac{M_w}{M_n}=\left[n(n-2)+\frac{1}{n}\right]w_1^2+\left[n(n-2)+\frac{1}{n}\right]w_1+1 \qquad (1\text{-}6)$$

式中 n 表示比值 M_{n_2}/M_{n_1}, $M_{n_2}>M_{n_1}$。

因此,对比值 M_{n_2}/M_{n_1} 为2的两种单分散聚合物的混合物,当两组分的重量分数相当时,M_w/M_n 的最大值是1.125。同样前提下当 $n=3$, $w_1=0.5$ 时,有 M_w/M_n 值为1.33。

以 M_w/M_n 比值作为衡量"单分散性"的依据,这一作法的本质局限性已为 Quirk 和 Lee(1992)的另一项研究所证实。如表1-6所示,他们以等摩尔量的两份和三份近单分散

表 1-4　试样的计算:等重量单分散聚合物

试样 1：	0.5wt. fraction $M_n=50\times10^3$ g/mol；
	0.5wt. fraction $M_n=100\times10^3$ g/mol；
计算：	$M_n=67\times10^3$ g/mol；
	$M_w=75\times10^3$ g/mol；$M_w/M_n=1.125$
试样 2：	0.33wt. fraction $M_n=50\times10^3$ g/mol；
	0.33wt. fraction $M_n=100\times10^3$ g/mol；
	0.33wt. fraction $M_n=150\times10^3$ g/mol；
计算：	$M_n=81.8\times10^3$ g/mol；
	$M_w=100\times10^3$ g/mol；$M_w/M_n=1.22$

表 1-5　双峰聚合物混合物的多分散指数

单分散(wt%)	多分散(wt%)	M_z/M_w	M_w/M_n
100	0	1.000	1.000
95	5	1.043	1.000
90	10	1.074	1.045
80	20	1.111	1.080
70	30	1.124	1.105
60	40	1.122	1.120
50	50	1.111	1.125
40	60	1.094	1.120
30	70	1.072	1.105
20	80	1.049	1.080
10	90	1.025	1.045
5	95	1.012	1.000
0	100	1.000	1.000

$M_n=\left[\sum(w_i/M_i)\right]^{-1}$；$M_w=\sum(w_iM_i)$；

$M_z=(w_iM_i^2)/\sum(w_iM_i)$

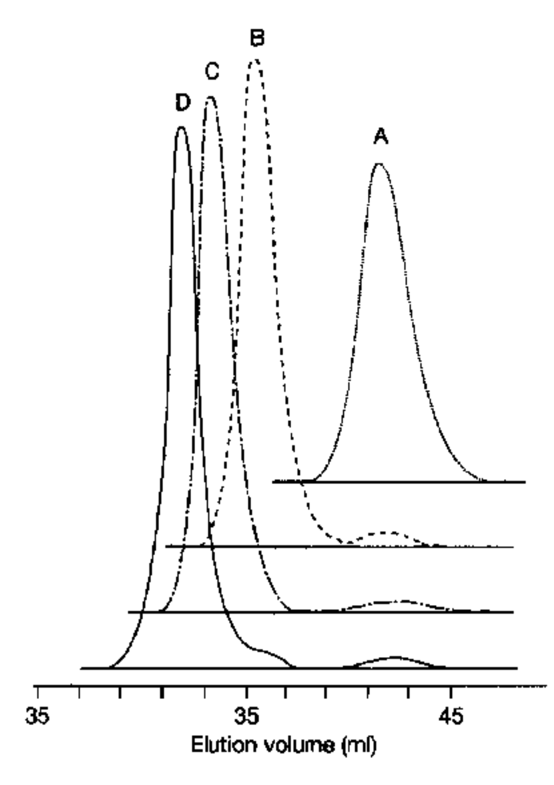


图 1-3　以渐增单体添加及精确终止，每一次单体添加终止 5%(见表 1-3)的聚合制备的聚苯乙烯的 SEC 色谱图。每一次单体添加前用甲醇将活性中心浓度消耗 5%(见表 1-3)

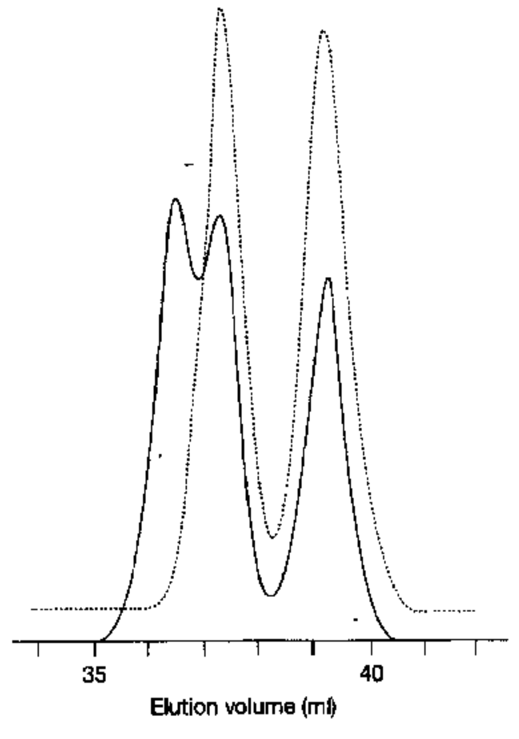


图 1-4　表 1-4 中的聚合物混合物的 SEC 色谱图；虚线为试样 1；实线为试样 2

聚苯乙烯相混合，人为地制备了混合物。随后用SEC对这些混合物进行分析，所得色谱图见于图1-3。显然这些具有相对窄的分布值1.11和1.15的样品不能被称为单分散哪怕是近单分散。因此，只应依靠得自高效SEC柱装置的数据，这一点十分重要。尤其在考虑到有可能存在如表1-6所示的不可靠的数值时，必须提供以SEC数据的示例。窄分子量一词仅限于M_{z+1}/M_z，M_z/M_w以及M_w/M_n的值均小于1.05时的聚合物。

• p.12 •

表1-6 用于SEC分析的单分散聚合物混合物试样

试样	M_n (10^{-3}g • mol^{-1})	重量分数	最小试样数据(g • mol^{-1})			
			M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
I	19.0	0.5				
	34.5	0.5	23.48	25.94	28.72	1.11
II	19.0	0.33				
	34.5	0.33				
	48.0	0.33	29.78	34.29	38.04	1.15

如前所述，若要得到有意义的分布图像，需要有一个高效的SEC柱。特别是在由聚合过程中出现的或由聚合后处理引起的链偶合，链连结或链支化的情况下，以上安排尤为必须。后者(聚合后处理)一个例子是在终止过程中存在的氧可导致链的偶合(Fetters和Firer，1977)。已经证实，不足够高效的柱会遗漏对这种偶合产物的检出(Ambler等，1977)。

在官能化反应中可能会遇到类似问题。例如，在苯中以常压高纯CO_2对聚苯乙烯锂进行羧化反应，仅得到产率为46%～66%的羧化聚合物；杂质产物包括二聚酮(25%～30%)以及三聚醇(7%～24%)[见式(1-7)，式中P表示聚苯乙烯链(Quirk和Chen，1992；Quirk等，1992)]。

$$PLi + CO_2 \xrightarrow{H_3O^+} PCO_2H + P_2CO(A) + P_3COH(B) \qquad (1\text{-}7)$$

已有人对可完全除去酮(A)及醇(B)组分的方法进行过研究和介绍(Quirk等，1989，1992；Quirk和Yin，1992)，三聚醇和二聚酮的存在见于图1-5。这里，μ-聚苯乙烯型交联共聚物(μ-Styragel)SEC柱的处理未能将前一种组分清楚检出，而更高些塔板数的超聚苯乙烯型交联共聚物(ultra-styragel)柱设备方可揭示此种支化组分的存在。

• p.13 •

上述内容也可应用于AB，ABA或ABC型嵌段共聚物。在制备这些多组分体系时，能够并且必须借助于高效SEC，以对每一步骤的效率及其成功可能性进行准确评估。如图1-6所示，聚苯乙烯-异戊二烯(Quirk和Lee，1992)以及聚苯乙烯链段(预聚合)的SEC图中均无均聚聚苯乙烯峰，这清楚地表明了所得二嵌段材料中不存在均聚聚苯乙烯杂质。

最后一个范例，关于单纯依靠M_w/M_n值作为单分散指示所带来的错误，是针对图1-7中的聚异丁烯试样给出的。这种以"活性"聚合制备的聚合物，具有伴随着高分子量组分的双峰特征。作为这种特定材料的分布特性的定量描述来说，所测得的为1.11的M_w/M_n值是完全误导的。

制备模型聚合物必须基于具有以下特征的聚合机理：

• p.14 •

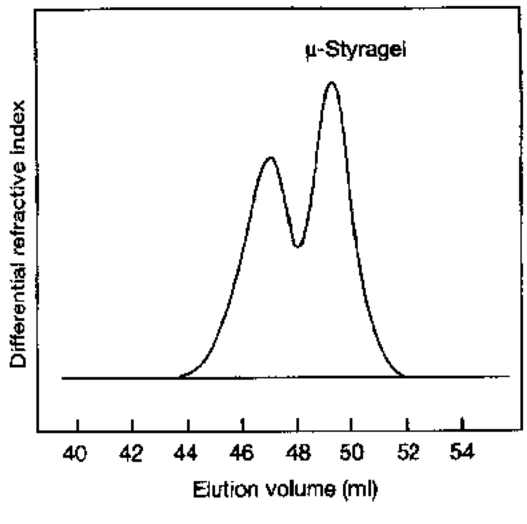


图 1-5 分别以 μ-Styragel 柱及 ultra-Styragel 柱测定的具有三个色谱峰的聚苯乙烯的 SEC 色谱图。后者的柱装置能够表明存在三臂星形聚合物(Quirk 等,1989)

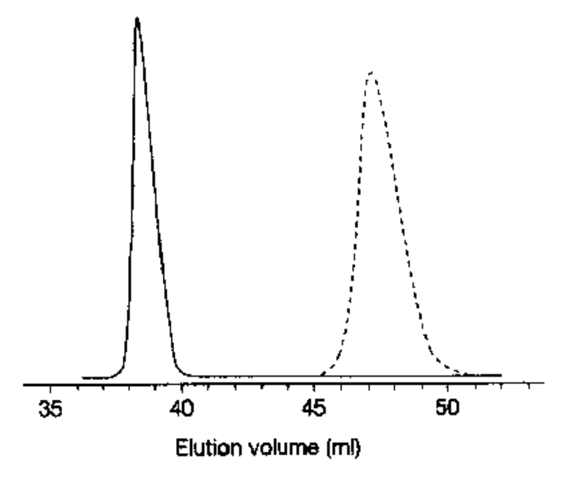


图 1-6 聚苯乙烯-异戊二烯二嵌段(——)及聚苯乙烯链段(----)的 SEC 色谱图(Quirk 和 Lee,1992)

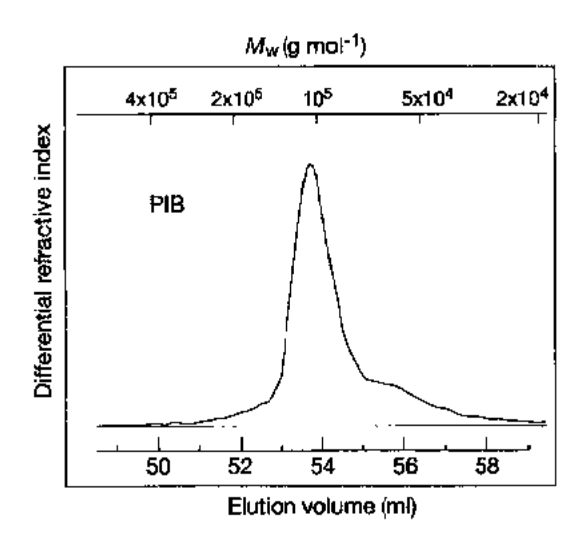


图 1-7 以标准"活性"聚合制备的聚异丁烯的 SEC 色谱图

a) 分子量受反应化学计量关系所控制,在使用如丁基锂的单一功能引发剂时,$DP_n = [M]_0/[I]_0$;

b) 活性中心浓度在整个聚合过程中不发生变化(无自发终止);

c) 无链转移因素;

d）在单体耗尽前聚合反应持续进行；

e）数均分子量为转化率的线性函数；

f）后续添加的单体导致生成组成均一的嵌段共聚物；

g）反应在不违背(a)～(f)的约定下完成；

h）生成窄分子量分布的聚合物。

反应条件不符合约定(a)～(f)的一个例子是在较高的聚合温度下(>50℃)，在烃类溶剂中进行二烯和苯乙烯的阴离子聚合。这种温度会导致氢化锂的消去反应，金属化作用，链支化以及活性中心的异构化(Antoviak，1971；Kern 等，1972；Anderson 等，1972；Roovers 和 Bywater，1973；Neutwig 和 Sinn，1980；Broske 等，1987；Pennisi 和 Fetters，1988)。图 1-8 就是一例。图中给出一个在 20℃下聚合的聚丁二烯试样在置于 75℃下时 SEC 色谱随时间的变化，很明显可见支化物质的生成。Young 等(1984)曾对其它可能遇到的副反应作过综述。

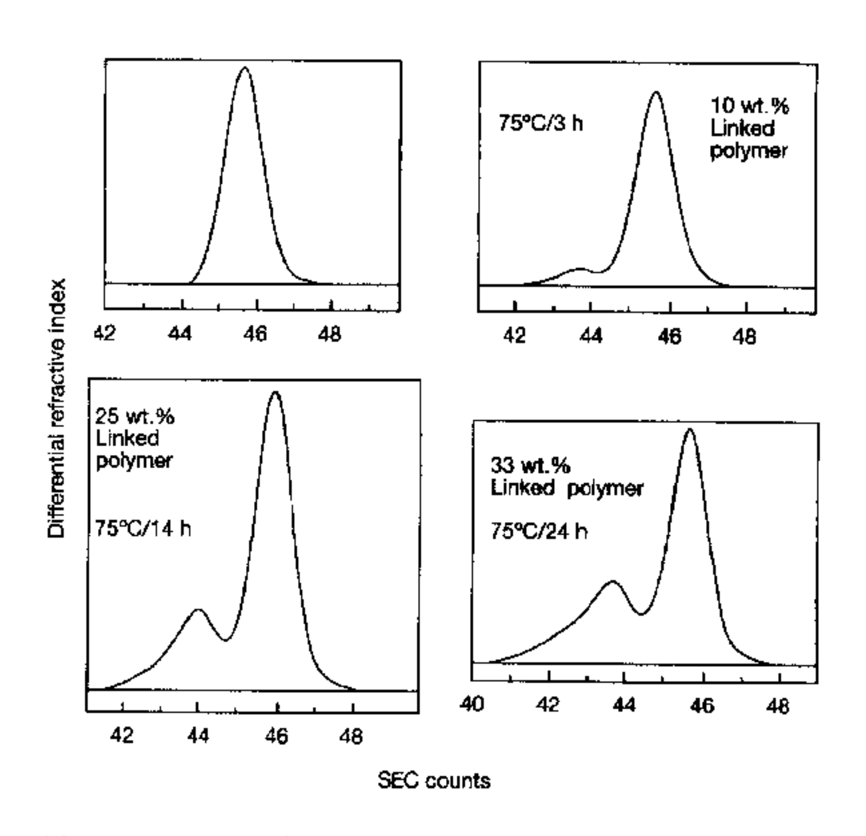


图 1-8　75℃下聚丁二烯锂的 SEC 色谱与时间图(Pennisi 和 Fetters，1988)

可以用阴离子聚合制备有关聚合物的说法显然是不够的，还需要标明其反应条件及了解其局限性。另一个必要信息，正如曾提到过的，是合理的表征。下面将给出一个实例来说明为什么要这样做。图 1-9 中给出的是据称只含有少于 5%未连接臂(在柱中呈现最大保留时间的材料)的聚苯乙烯“星形”聚合物的 SEC 扫描图。这种初步的 SEC 表征揭示了一个迥然不同的事实：全部材料中大约有 70%是未连接臂材料(Mays 等，1988)。

• p.15 •

与合理的 SEC 表征相对应的是用渗透压法或光散射法从绝对意义上测定分子量。在

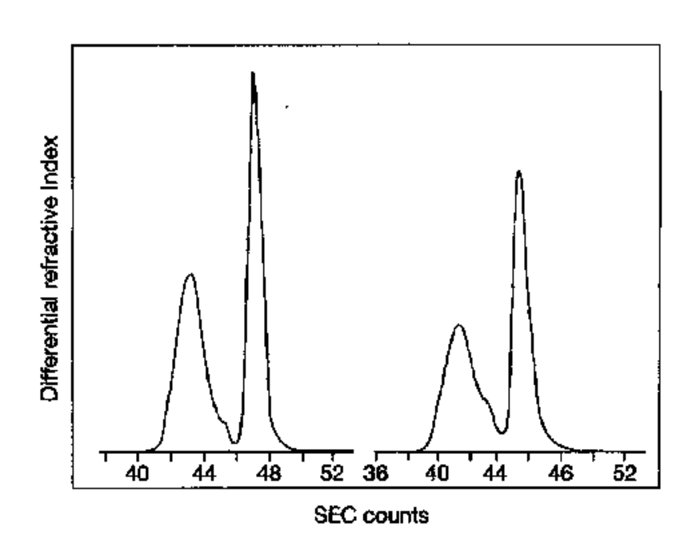


图 1-9 两种"星形"聚苯乙烯试样的 SEC 色谱图(Mays 等,1988)。高淋出体积处的大峰对应未连接链

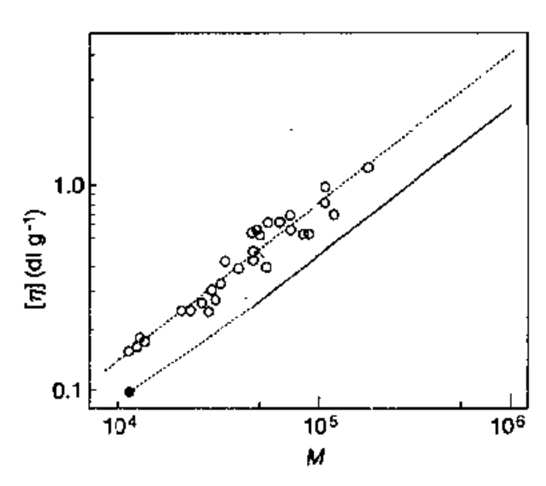


图 1-10 聚苯乙烯的特性粘数与分子量关系。图中实心点表示一个被删去的数据点,对此没有特别的说明(由 Waack 等的图 1 而来,1957)

这两种方法中,后者往往更为有用——特别是在与 SEC 测试联用时。下面将通过一些基本示例对绝对分子量测量的重要性加以强调。

图 1-10 给出了在甲苯中聚苯乙烯特性粘数的数据(测试温度未说明)。试样的分子量设为$\frac{[M]}{0.5[I]}\times 10^4$,$M$ 为以 mol/L 表示的单体浓度,I 是以 mol/L 表示的引发剂浓度;换言之,就是以化学计量法来描述以萘钠为引发剂在四氢呋喃中制备的聚苯乙烯。原则上,当早先列出的制备模型聚合物的准则在上述体系中得到遵守时,试样的分子量应当与上式相吻合。以下的初步评估表明事实并非此。图中实线表示经正确表征的聚苯乙烯的特性粘数——分子量关系(Fetters 等,1992)(M 表示 M_w),遵循下式:

$$[\eta]^{30^\circ C} = 1.08\times 10^{-4} M_w^{0.722}\ \mathrm{dLg^{-1}} \tag{1-8}$$

· p. 16 ·

对于一个给定的$[\eta]$,上述公式所得分子量比依据图 1-10 中数据所得的分子量(Waack 等,1957)大一倍多。

$$[\eta] = 1.6\times 10^{-4} M^{0.74}\mathrm{dLg^{-1}} \tag{1-9}$$

显然,式(1-9)是不正确的,这是因为聚合体系没有满足预期条件,例如,实际存在相当多的终止;同时,也没有以绝对的方式来表征样品。简言之,关于阴离子聚合可作为合成工具的说法并不意味着可以摒弃或替代必要的对于聚合物的全面表征。但不幸的是,这种情况仍有可能发生(Tsitsilianes 和 Staikos,1992)。

1.5 模型聚合物的官能化

近年来对制备精确定义的带官能端基的聚合物的兴趣呈上升趋势。这种对官能基团的兴趣的主要动机来源于它们在下列应用领域的潜在前景：

链延长，支化或交联反应；

与其它主链基本基团的反应；

通过与其它单体的共聚合形成接枝共聚物（大分子单体概念）；

引发其它单体的聚合反应；

可逆离子聚合；

赋予聚合物类表面活性剂性质。

表 1-7 中示意地给出了一些可用的结构，X 表示官能基团。对于模型聚合物来说，制备这些材料的最为确定也是应用最广的路线，迄今为止应当是基于锂的阴离子聚合。表 1-8 给出了一些官能基团的例子。一些以阴离子聚合制备的非官能化结构也概述其中。

•p.17•

表 1-7 官能化模型聚合物的分子结构(Quirk，1992)

～～～～X 链端	X～～～～X 链两端	～～～～（侧挂 X） 链间	X～～～～X（侧挂 Y） 多官能的
～～～～（侧挂 X X X） 无规共聚物		X～～～～——— 单元共聚物 （链端的）	～～～～———（X） 单元共聚物 （单元作界面的）
X X X X 星形聚合物 （链端的）		—X —X 异臂星形聚合物 （链端的）	X X 大环聚合物

遗憾的是，正如 Quirk(1992)在近来的一篇详细的回顾中所讨论的那样，许多曾被叙述过的官能化反应并没有得到很好的表征，早先的模型小分子类似物的反应又往往起到误导作用。因此，充分的和必要的表征方面的研究应当包括：

a）链分子量；

b）官能团滴定；

c）NMR，UV 可见光谱及 FTIR 光谱；

d）薄层色谱及柱色谱；

e）化学反应。

对官能化效率进行准确的评估，这是对链端表征的一个根本要求。就这一点来说，在官能基团滴定，光谱研究以及化学反应方面的知识都将对确定某一给定反应的效率有所

表 1-8 由阴离子反应得到的聚合物官能基团

反应剂	基团	副反应
环氧乙烷（CH_2—CH_2，O 桥）	—OH	
环硫乙烷（CH_2—CH_2，S 桥）	—SH	
CO_2	—C(=O)OH	×
SO_2	—S(=O)OH	×
吡啶	〰吡啶基	×
环状磺酸酯（$(CH_2)_n$，O—S(=O)(=O)—O）	〰S(=O)(=O)—OH	×
O_2	—COOH	×
Br_2	—Br	×
$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2Li$	〰$N(CH_3)_2$	
CH_3—CH(OC_2H_5)—$O(CH_2)_5CH_2Li$	—OH	

帮助。借助于两种物质所表现的不同的迁移速率，色谱被证明可用于未官能化的聚合物与官能化产物的混合物的分析(Quirk 和 Chen，1992；Quirk 等，1989，1992；Quirk 和 Yin，1992)。链分子量表征与 b)，c)，e)几种表征方法相结合，提供了使上述官能化反应定量化的途径。

最有用并且最为广泛使用的官能化反应是以二氧化碳对聚合物阴离子进行的羧化反应。尽管实质上它只是一个简单反应，但就像前面曾提到的，往往得到包括羧基聚合物、二聚酮和三聚醇在内的复杂的混合物。

起初，人们发现当聚苯乙烯基锂与某一基体例如四氢呋喃或四甲基-乙烯基二胺络合后，体系中的偶合和联接副反应可被完全消除(Quirk 和 Chen，1992，Quirk 等，1989)。另一替代途径是将固态(由聚苯乙烯锂经冷冻-干燥后得到)活性中心在常压下暴露于 CO_2 中。这两种情况羧化聚苯乙烯产率均大于 99%(Quirk 等，1989，1992；Quirk 和 Yin，1992)。

使用 $^{13}CO_2$ 后可以看到，大约有 15%的 COOH 基团存在于芳香环上。换言之，羧化效率尽管已达到 99%甚至更多，仍然存在着两种羧酸基团。上述反应图例见于图示 3。在对苯溶液中络合了改性剂的聚苯乙烯锂添加 CO_2 的反应路线中，基本上消除了环上羧化反应。

• p. 18 •

以上所说是为了强调对官能化聚合物进行全面而详尽的表征的必要性，以使我们对所用化学的效能建立信心。但不幸的是，有关官能化的文献被肤浅的假设和不充分的假设所充斥(例如，Park 等，1991)。我们推荐以 Quirk(1992)的回顾作为在这一专题上的较为全面的概述。

图示 3

1.6 模型支化聚合物

制备模型星形聚合物的最佳途径是应用氯硅烷作为连接剂，锂反离子作为端基活性中心。这种方法首先在 1962 年被 Morton 及其同事用于制备 3-及 4-臂聚苯乙烯星形聚合物(Morton 等，1962)。从那时起获得了高达 128 的可控的官能度(Roovers，1992)。图 1-11 给出了一种 64-臂的聚丁二烯的 SEC 图，其中一个臂分子量为 $M_n=6\times10^3$。作为连接剂的 64-官能度的氯硅烷是一个多元支化的“树枝”状的分子。

· p. 19 ·

上述化学过程可使星状结构依次得以建立，包括非对称均聚物材料(Pennisi 和 Fetters，1988)，模型单链段支化多组分 A_2B 型聚合物(Mays，1992)以及最近的 mikta-臂形 ABC 星形聚合物(Iatraou 和 Hadjichristidis，1992)。其中 A=聚异戊二烯，B=聚苯乙烯，C=聚丁二烯。这些材料遵循图示 4 列出的反应程序。

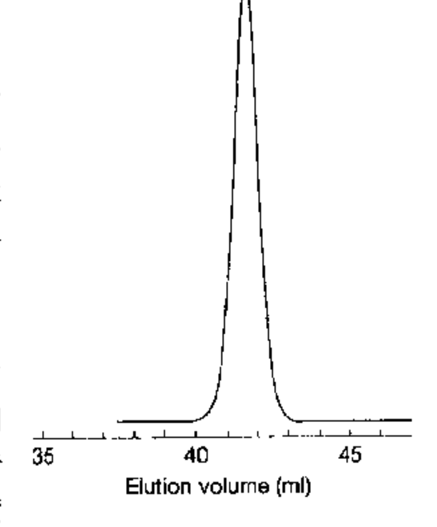


图 1-11 64-臂聚丁二烯星形聚合物的 SEC 图(Roovers，1992)

通过上述方法，可对所得 mikta-臂星形聚合物中的单个臂独立地进行表征。SEC、NMR 谱、折射率测量以及光散射结合，可提供一系列完整的数据，可清楚地证实得到了所期望的 ABC 结构。从形态学角度看，此类材料将表现出有趣的形态学特征(Mays，1992)，Iatraou 及 Hadjichristidis(1992)的工作可作为

$$\text{a) PILi} + CH_3SiCl_3(\text{excess}) \rightarrow \text{PISiCl}_2 + \underset{(I)}{\overset{CH_3}{C}}CH_3SiCl_3$$

$$\text{b) I} + \text{PSLi} \rightarrow \underset{CH_3}{\overset{Cl}{\text{PISi}}}(CH_3)\text{PS(II)} + \text{LiCl}$$

(II)

$$\text{c) II} + \text{PBdLi} \rightarrow \underset{CH_3}{\overset{PBd}{\text{PISiPS}}} + \text{LiCl}$$

图示 4

如何制备和正确表征模型材料的一个例子。

1.7 加　工

材料科学的基础之一是对材料的加工。事实上,本丛书的第 18 卷完全是有关聚合物加工的内容。同时结合合成和加工过程,有时可更好地实现对(产品)微观结构的控制,这一点已逐渐为人们所共识。这种二者结合的方法可赋予新材料以优越的特性。近来,非聚合物的实例是化学蒸汽淀积以及分子束流取向,在原子水平上实现了对材料精确的化学及结构控制。在简单的"球形密堆积"材料中,结晶过程进行得非常迅速,并使个体集合的组织控制在晶粒的水平上(~1μm)。冶金学家在很久以前,就通过在施加或未施加外场(力场,电场等)的情况下对时-温转变的研究,开发了许多用于控制试样微观结构的方法。对聚合物微观结构的控制无疑是一个具有挑战性的课题,这不仅因为人们需要同时控制几个长度尺度内的堆砌,而且由于它们之间内在构象的差异,每个分子都拥有庞大数目具有相同能量的结构状态以供其选择。如前所述,在试样合成中,对立体化学和单体序列的控制是实现对其结构和功能的分子水平上的控制所不可或缺的。

• p. 20 •

个体分子远比简单球粒更为复杂。要得到较为理想的个体分子自组合的超结构,这就要求分于间组合以均匀方式进行,以便在小心建立起来的链结构特性的基础上及外界条件下,能够产生所希望的特定的结构状态。在聚合物中,甚至在最为简单的大分子中,都可以看到一系列的结构状态以及长度尺度。例如半晶态线形聚乙烯,其正交晶胞边长约为 1nm,但反式链所堆积的薄层厚度一般为 20nm。反式和旁式分子形成的无规链结构的非晶区将晶片分离开来。此外,自晶核中心开始的结晶过程形成了平均直径为几微米的球晶。在球晶中,晶片呈放射状排列(见第 3 章)。包含晶相及非晶相的几何结构是如此复杂,以致于很难建立起结构-性能之间的关系;进一步来说,更为重要并具有应用价值的是在施加外力和强迫应变下的特性,这使表征及模拟更为困难。因此,制备简化的几何形状及均一结构的聚合物使得对基本的结构-特性的探索成为可能。

材料科学家已经发现了多种聚合后处理方法来影响和控制微观结构——从最初的锻造,轧碾和退火热处理到热梯度及单晶种子的应用。对微观结构的动力学控制正如在其它

材料中一样，很快在聚合物体系中得到应用。目前，主要的研究领域是亚稳态均相极限的分相和成核作用以及相区的生长(见第5卷第3章，第7章及本卷的第6章)。

在系统地控制用于液晶(LC)应用的聚合物，聚合物化学家已取得了很大成功。借助柔性的短隔离单元，液晶基元以简单的接合方式结合成为一条长链，由此产生了向列型和近晶型液晶材料(见第5章)。在力场、电场或磁场作用下，液晶材料可很容易地取向成为单区。从晶态到液晶态，以及从液晶态到各向同性物质，对这些转变温度的精确控制正如改变侧基与其主链的连接一样，可通过改变隔离单元的种类、长度和柔性来实现。用隔离单元将液晶基元再次与主链进行直接粘接，可获得支链LCP(液晶高分子)。支链液晶材料大大减小了液晶基元对外场的响应时间，因而它在光学领域的应用得到越来越多的关注。LC材料的聚合物特性被用于最终产品的加工以及实现某些力学性能。

得到一种玻璃态聚合物可以说相当容易。化学取代基在高粘度熔体中沿相互缠绕的长链的无规立构分布，使得即使在相对缓慢的冷却条件下，也能到达玻璃态。另外，也可以得到高度各向异性的玻璃态物质。聚合物可以在加工过程中被固化，这样因拉伸取向而形成的构象由于快速冷却而被冻结。若在高温液晶态，通过对液晶基元类聚合物进行骤冷以实行高温玻璃化转变，也可得到室温玻璃态液晶材料。

• p. 21 •

外加偏心场下嵌段共聚物的自组装可产生类单晶的结构。嵌段共聚物分离为包含各自嵌段的微区，典型的微区尺寸为几百埃，这些微区依次组装为直径通常为几个微米的微粒，以微区形成的各个圆筒状或薄片状嵌段共聚物微粒具有最可几取向，导致材料特性的局部各向异性。但由于微粒尺寸相对于整个试样来说很小，并且相互间通常是无规取向，因此所得的宏观样品表现出各向同性，当对此类材料进行光散射或力学测试时，净响应为各个微粒中不同响应的叠加，因此，很难对结构-性能关系有一个本质的了解。为克服上述局限性，可以采用特殊的加工方式，将各向同性多重晶粒试样转变为单晶。Keller及其同事首先进行了这方面的尝试，他们利用挤出加工得到了一种高度取向的类单晶三嵌段共聚物(Keller等，1970；Folkes等，1973)。这种方法类似于用研磨法赋予多晶金属以结构。在制备一个高度取向的试样时，微粒边界结构的存在以及由于微相分离材料的排列而产生的其它形态学上的缺陷，均不利于这一过程的进行。目前为止这些缺陷和边界的影响还不是很清楚，但相对于其它材料的加工，它们对性能的影响还是非常显著的。最近，Albalak和Thomas设计了一种滚铸法。其中，在一取向流场中嵌段共聚物分子自组装为微区，因而消除了微粒边界(Albalak和Thomas，1993)。

• p. 22 •

滚铸法是在两个反向旋转的圆柱间对最初为均相的聚合物溶液进行滚压，同时通过控制速率来除去溶剂。实验体系示于图1-12。它由两个相邻转筒组成，与传统的压延装置

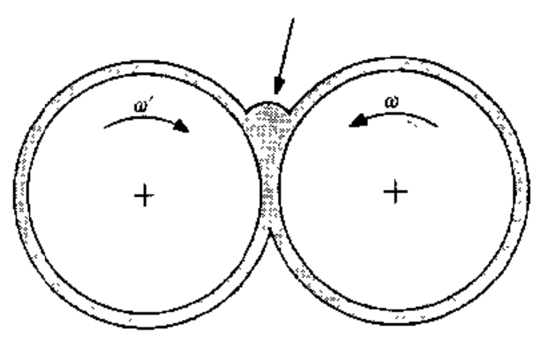


图1-12 滚铸装置的示意图。在两相邻反向旋转圆筒间对一高浓度的嵌段共聚物溶液进行加工(Albalak和Thomas，1993)

或轧钢机类似。聚合物溶液在圆筒内通过一个被称为“辊隙”的极窄的狭缝流动，包覆一个或两个圆筒。此类几何形状的详细速率分布曾有过剖析(Gaskell,1950)，它既包含剪切流又包含拉伸流组分。这个过程的关键是在外加流场中发生的微相区的分离，微区因此而形成了整体取向结构。图 1-13(a)是一张轴视角[0001]的 TEM 显微照片，可以看到顺序井然的 PS/PP/PS 三嵌段共聚物的微区结构，其中 PS 柱体处于 PB 基体中。在图中 PS 柱晶的长程六方形影像十分明显。低倍率的 TEM 图像表明，单晶结构至少在几十微米的尺度内保持着完整形态。在更大长度尺度上的有序度可通过小角 X 光散射(SAXS)获得。图 1-13(b)是一张入射光沿[0001]方向的二维 SAXS 图样。图样产生于一块约为 $1mm^2$ 的试样区域，它证实了宏观薄片的近单晶特性。这类试样为检验相形态学及相形变理论提供了极为有利的条件，并有助于促进对嵌段共聚物体系链尺寸的根本了解(见下一部分)。

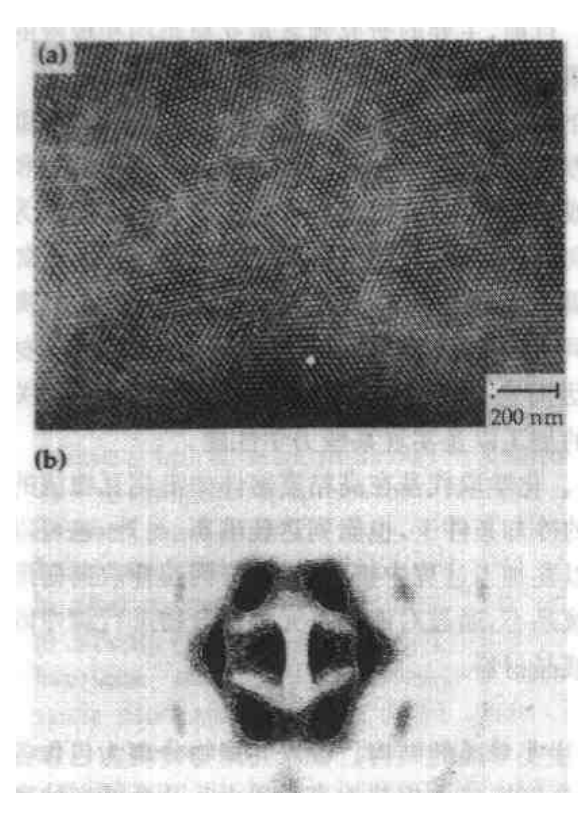


图 1-13 (a)PS/PB/PS 滚铸薄膜，以 OsO_4 染色的显微切片区的亮场 TEM 显微照片。视图沿流动方向，呈现出 PS 柱的二维六方晶格堆积。(b)PS/PB/PS 滚铸薄膜的二维小角 X 光散射图样，入射光沿流动方向。很明显可见高度取向的二维六方结构的布拉格反射

1.8 高分子物理中的模型聚合物

应用模型聚合物可以开发新的材料结构和性能以及验证高分子物理学上的理论概念，这方面有很多实例。首先，我们将详细介绍在验证 de Gennes，Doi 和 Edwards 的精致的蠕动假说及其中的管道概念时模型聚合物的应用。根据蠕动理论，假定单根分子链受其相邻链的制约，因而只能被迫沿着它本身的外形轮廓以蛇形方式移动(见第 9 章)。因此，在由这些分子链组成的聚合物熔体中，每根分子链都同时参与从其所处的网链笼中解脱的过程。在解缠过程中，每根链在网状结构中移动时又形成一个新的笼子及该笼所对应的构象。可以将这个笼子视为一个直径为 d，管长为 l 的管子，它包含了网状结构中的每根分子链。假定这些链服从高斯分布，且单位体积中含有 v 根分子链。分子链的尺寸可用 $\langle R^2\rangle_0/M$ 来表示，其中 $\langle R^2\rangle_0$ 为均方末端距，M 为链分子量。管径与分子量无关而管长直接与分子量成比例。

管径 d_t，即缠结点之间的距离，可按下式用一些宏观量来表示：

$$d_t^2 = 0.8\left[\frac{\langle R^2\rangle_0}{M}\right]\left[\frac{RT}{G_N^0}\right] \tag{1-10}$$

· p. 23 ·

式中 G_N^0 是平台区模量(缠结的聚合物液体的短时模量)。上面的式子可简化如下:

$$d_t^2 = 0.8\left[\frac{\langle R^2\rangle_0}{M}\right][M_e] \tag{1-11}$$

式中 M_e 表示缠结分子量。这样,结合统计学上的$[\langle R^2\rangle_0/M]$和基于动力学的$[M_e]$,就可以用宏观参数来估算 d_t。直到最近,还不能实现对 d_t 的直接测量。

为实现上述目的,应使用近单分散的非晶态乙丙共聚物(PEP)(Richter 等,1991,1992;Butera 等,1991)。要得到这种共聚物,需将以阴离子聚合制备的聚异戊二烯氢化使之饱和。分析方法采用 Grenoble 的 Institut Laue-Langevin 的 IN-11 中子自旋回波(NSE)谱仪。NSE 技术的独特之处在于,它能直接测定散射过程引起的中子能量变化。事实上,NSE 中的衰减是外加频率的函数,通过观测衰减的情况就可以得到动力学数据。实验中,以变场强磁场施加于入射的极化中子束。对渐增频率段的变化进行分析来考察每个散射中子的微小能量变化。考虑到 IN-11 装置有限的时间分辨率(ca. 4×10^{-8}s)和距离分辨率(5~100 Å),只有那些局部运动速度快的动力学上最为柔顺的链才能作为观察对象。PEP 和 PE(由 1,4-聚丁二烯饱和而成)均能满足这些条件。

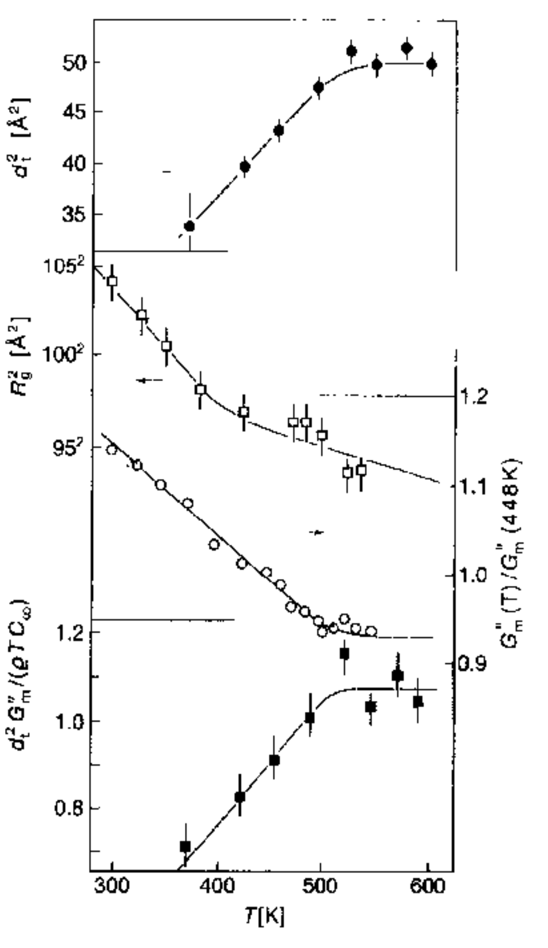


图 1-14 乙丙交替共聚物的缠结点间距 d_t、均方回转半径 R_G^2、G''_{max}的比值以及 $d_t^2G''_m/(\rho TC_\infty)$与温度的关系

PEP 的 NSE 试验结果总结于图 1-14,表中还包括流变学和 SANS 数据。结果表明,随温度升高,管径(NSE)增大,而回转半径(SANS)和平台区模量(流变学)减小,后者进而表明了缠结分子量的增加。综合考虑缠结分子量与分子链尺寸的变化,得出管径随温度升高而增加。值得注意的是,d_t(NSE)和 d_t(SANS,G_N^0)在本质上是一致的,对聚乙烯也是如此(Richter 等,1992)。这些结果均有力地支持了 de Gennes 的精细的蠕动模型。

· p. 24 ·

Flory(1953)曾预测,在 θ 溶剂中,已占体积效应被聚合物链段与溶剂间的相互作用所抵销,分子链尺寸与聚合物熔体中的尺寸相同,其链行为类似于理想的无规行走状态。在详细估算旋转异构态(RIS)理论所预测的聚合物分子链尺寸与其各自的温度相关系数时,模型聚合物也很有价值(见第 2 章)。应用 SANS,可在熔融态测得这两种参数,因而进一步扩大了估算的范围。表 1-5 中列出了最

近的一些发现。

表 1-9　聚烯烃在 298K 下的链参数

聚合物	$R_G/M^{1/2}$ (Å mol$^{1/2}$ g$^{-1/2}$)		C_∞		a^a(Å)		$d(\ln\langle R^2\rangle_0)/dT$ (10^3℃$^{-1}$)		
	q	SANS	q	SANS	q	SANS	q	SANS	RIS
PE(PEB-2)	0.470	0.485	7.9	8.4	6.1	6.3	−1.1	−1.15	−1.2
PEP	0.381	0.397	6.5	7.1	5.6	5.8	−1.1	−1.16	−1.0
a PP	0.340	0.337	6.6	6.1	5.6	5.3	−2.9	−0.1	0 −1.8
a-PEE	0.279	0.283	5.5	5.7	5.1	5.2	−2.3	0.4	−0.1

PE＝聚乙烯；PEB-2＝每隔 100 个主链碳有一个[ca. 2 ethyl]支链的聚乙烯-丁二烯。PEP＝乙丙交替共聚物；a PP＝按 Bernoul 统计分布的无规立构聚丙烯；a-PEE＝按 Bernoul 统计分布的无规立构聚乙基乙烯；q＝溶液特性粘数法或光散射法；SANS＝熔体小角中子散射；RIS＝旋转异构态(理论)。

a 统计学链段长 $a^2=6R_G^2/N_w$。

对 PE 和 PEP 而言，θ 溶剂，RIS 理论和 SANS 中的这些参数的数值表现出了高度的一致性，而对 a-PP 和 a-PEE 却并非如此。可以看出，无论是理论(RIS)或是 θ 溶剂测试所得的分子链尺寸-温度相关系数，都不能同熔融状态下所观测的结果相吻合。以 RIS 来说，如何正确看待作为温度函数的非键相互作用，这方面似乎存在着一些问题。RIS 方法的这个缺陷，同样也出现在用 θ 条件模拟熔体行为的结果中。因此 RIS 理论所假定的，在真空中对一种聚合物进行模型化，就一定可以得到其在 θ 状态时的运动行为，进而可将这种行为作为熔体行为的模拟，是错误的。溶剂对“无扰的”分子链的尺寸有影响，这在以前就有人预测过(Lifson 和 Oppenheim，1960)。我们现在所欠缺的是其它的一些能力，即预测哪些溶剂能够施加所谓的特定溶剂效应，或者反过来，哪些聚合物容易受其影响。而关于为什么溶液 θ 状态不能与熔体行为相等同，这方面可能已有一些部分合理的解释。

旋转异构态是通过构象能量图中的最低点来确定的，而这些最低点会受局部高分子与溶剂的相互作用——所谓的“特定溶剂效应”的影响。可以这样认为，这种效应并不产生新的旋转异构态，而是改变那些已经存在于熔体之中的旋转异构态的势能。因此，各个最低点的位置不变，但其数值会因任一特定状态下占优势的溶剂-聚合物相互作用而改变。

• p. 25 •

这种情况要求最稳定构象出现的概率能够通过溶剂相互作用来调整，而这些最稳定异构态正是短程分子内相互作用所要求的。在 θ 状态下，如果构象间的溶剂区分是不可能的话，这种短程相互作用就可以被忽略。聚乙烯和乙丙交替共聚物(表 1-9)显然可以满足这一要求。相反地，对 a-PP 和 a-PEE 来说，溶液和熔体的不同行为似乎证明，其局部构象特征受 θ 溶剂(正烷醇)相互作用的较大影响，这种相互作用导致随温度升高旁式构象比例增大(因而其分子链尺寸的温度相关系数为负值)。看起来，在一些情况下，考虑到所连接的侧基，如果旁式排列比其对应的反式构型更容易受溶剂相互作用影响的话，主链上键的构型就会导致构型间的溶剂区分。假定存在这种最可儿的相互作用，则其净效应是，随温度升高，反式/旁式比率降低。

在 2,4-二甲基庚烷或 2,2,4-三甲基戊烷中，a PP 明显地表现出上述行为，在 10～70℃温度范围内，其 $d(\ln\langle R^2\rangle_0)/dT$ 为 -2.4×10^{-3}℃$^{-1}$。之所以使用这些链烷烃是基于

它们是无混合热溶剂的假定，而这些假定已为 SANS 所证明是错误的。有趣的是，像正烷醇类 θ 溶剂一样，随温度升高，这些支链烷烃也能改变 a-PP 的反式/旁式比率。在类似的工作中，Casal 等（1986）对正十二烷 7,7-d_2 进行的 IR 测定表明，当溶剂从正戊烷变为十六烷时，旁式构象的平均比率从 35%增至 60%。

a-PP 和 a-PEE 在溶剂中的行为与在其熔体中截然不同，在溶液中，各种构象类型所占的比例实际上保持不变，而在熔体中则表现出温度升高有利于反式排列。

人们试图从 RIS 模型的基础上对溶剂效应作出解释（Bahar 等，1986；Brant 和 Flory，1965；Yoon 等，1975a，b）。这涉及到采用一个截断过程，过程中应用一个可调参数 s，Brant 和 Flory（1965）将它定为相互作用原子的范德瓦尔斯半径之和。将这种方法稍作变化就成为后来的一种不使用可调参数的方法（Bahar 等，1986）。然而，尽管 a-PP 和 a-PEE 显然受其溶剂外壳的影响，但这些局部相互作用的本质和特性还不能被普遍认识（Janik 等，1987）。

上述的 SANS 研究中，被测聚合物具有较小的非均匀性指数，例见图 1-1。因此，R_G 的测量值（z 均相关尺寸）与重均数值相同，也就是说，不需进行多分散性改正。由此，以聚二烯烃路线制备的聚烯烃的类型列入表 1-10，其母体材料也列入其中。表 1-11 列出了它们的一些性能。

• p. 26 •

表 1-10　聚二烯及聚烯烃的结构及命名规则

普通命名或国际标准命名	结构	命名法
聚丙烯	CH_3 —CH_2CH—	PP
1,4 聚(二甲基丁二烯)	CH_3 CH_3　　　CH_3 [—CH_2C═CCH_2]$_{97}$[—CH_2C—]$_3$ C═CH_2 CH_3	1,4-PDMBD
头对头聚丙烯	CH_3 CH_3　　　CH_3 [—CH_2CH—$CHCH_2$—]$_{97}$[—CH_2C—]$_3$ $HCCH_3$ CH_3	HHPP
1,4 聚(乙基丁二烯)	CH_2CH_3　　　CH_3 [—CH_2CH═$CHCH_2$—]$_{90}$[—CH_2CH—]$_{10}$ CCH_2CH_3 CH_2	1,4 PEB
聚(乙烯-丁烯)	CH_2CH_3 [—$CH_2CH_2CHCH_2$—]$_{90}$[—CH_2CH—]$_{10}$ $HCCH_2CH_3$ CH_3	PEB 26[a]

续表 1-10

普通命名或国际标准命名	结构	命名法
聚(乙烯-共-丁烯)	$\text{[}CH_2CH_2\text{]}_{[illegible]}\text{[}CH_2CH(CH_2CH_3)\text{]}_{[illegible]}$	PEB-40[a]
聚(乙烯基乙烯)	$\text{[}-CH_2CH=CHCH_2-\text{]}_{1-2}\text{[}-CH_2CH(CH=CH_2)-\text{]}_{98-99}$	PVE
聚(乙基乙烯)	$\text{[}-CH_2CH_2-\text{]}_{1}\text{[}CH_2CH(CH_2CH_3)-\text{]}_{49}$	PEE

a PEB 系列中的数字表明每 100 个主链碳中乙基支链的数目。

表 1-11 聚二烯及聚烯烃的玻璃化转变温度及密度参数

聚合物	玻璃化转变温度(℃)			
	Peak onset	Peak midpoint	ρ 在 20℃ ($g\cdot cm^{-3}$)	$-d(\ln\rho)/dT(10^4K^{-1})$
PP[a]	−5	−3	0.857	7.9
HHPP[b]	−28	−26	0.878	7.2
PEP	63	62	0.586	7.0
1,4-PEB	−65	−64	0.891	
PEB-26	−61	59	0.861	
55 PDMBD	14	16	0.918	5.8
H-55 PDMBD	5	10	0.892	6.3
1,4-PMYRC	−71	−68	0.895	6.7
H-1,4 PMYRC	−57	−54	0.856	9.2
64-PMYRC	−6	−65	0.897	6.0
H-64 PMYRC	−46	−45	0.853	7.5
PVE	0	2	0.889	6.0
PEE	−30	−28	0.870	6.0

a 非晶态聚丙烯的 T_g 值曾被报道为−6℃(Cowie,1973)及−5℃(Burfield 和 Doi,1983)。

b 曾有文献报道 HHPP 的 T_g 为−27℃,此值是将加热温度外推至 0 K·min⁻¹得到。Arichi 与同事们(1979)给出 T_g 为−10℃(HHPP-1)及−17℃(HHPP-2)。

在研究微结构如何影响分子链尺寸时,以阴离子聚合而成并加工成单晶试样的两嵌段模型共聚物非常有用。对于 A/B 型非晶态/非晶态嵌段共聚物,SAXS 和 SANS 测试及理论预测都指出,其相区间间隔在强分离状态大致与 $M^{2/3}$ 成比例,该状态下,各相实质上

都是纯组分，而 A/B 连接则牢固地位于区域间狭窄的界面区中。因此，各组成嵌段的尺寸应与 R_G 比例于 $M^{1/2}$的单相熔体中的高斯链行为发生偏离。然而，在对相分离的嵌段共聚物进行分子链尺寸测量时，由于周期性的区域微结构能产生很强的散射，并且其散射角与单分子链的散射角在同一范围内，因而使测量变得较为复杂。为了防止区域散射的问题，Hadziioannou 和其合作者(Hadziioannou 等，1979，1982)采用一种特殊的剪切方法，得到氘化 PS/PI 薄片状两嵌段共聚物的近似单晶样品。由于取向的区域散射为高度各向异性，因此，在小角度散射中，薄片晶格的衍射只在与薄片垂直方向占主导地位，而在平行于 A/B界面的方向上，实际上只是单分子链的散射占据优势[见图 1-15(a)]。通过 Guinier 分析，Hadziioannou 等(1982)发现，沿平行方向($R_{g\|}$)，嵌段链的回转半径收缩至无扰组分的60%～70%。Hasegawa 等(1985)试图直接确定垂直于 A/B 界面方向上的链伸长(以 $R_{g\perp}$ 来确定)，他们用 SAXS 和 SANS 将单链散射和区域散射的贡献分离开来。但遗憾的是，这种分离技术并不十分精确，由此法得到的 $R_{g\perp}$ 值并不可信。随后，Hasegawa 与同事们(Hasegawa 等，1987)采用反差匹配法，即调整标记嵌段的氘化程度以消除区域(散射)的干扰。然而由于反差匹配不完全，$R_{g\perp}$ 值仍不能确定。这个问题产生的原因被认为是，由于氘化嵌段的不完全重叠所引起的 PS 区域内氘浓度的不均一。已确定的 $R_{g\|}$ 值并不受影响，而且进一步证实了以前就曾测出过的平行方向上的链收缩。

• p. 29 •

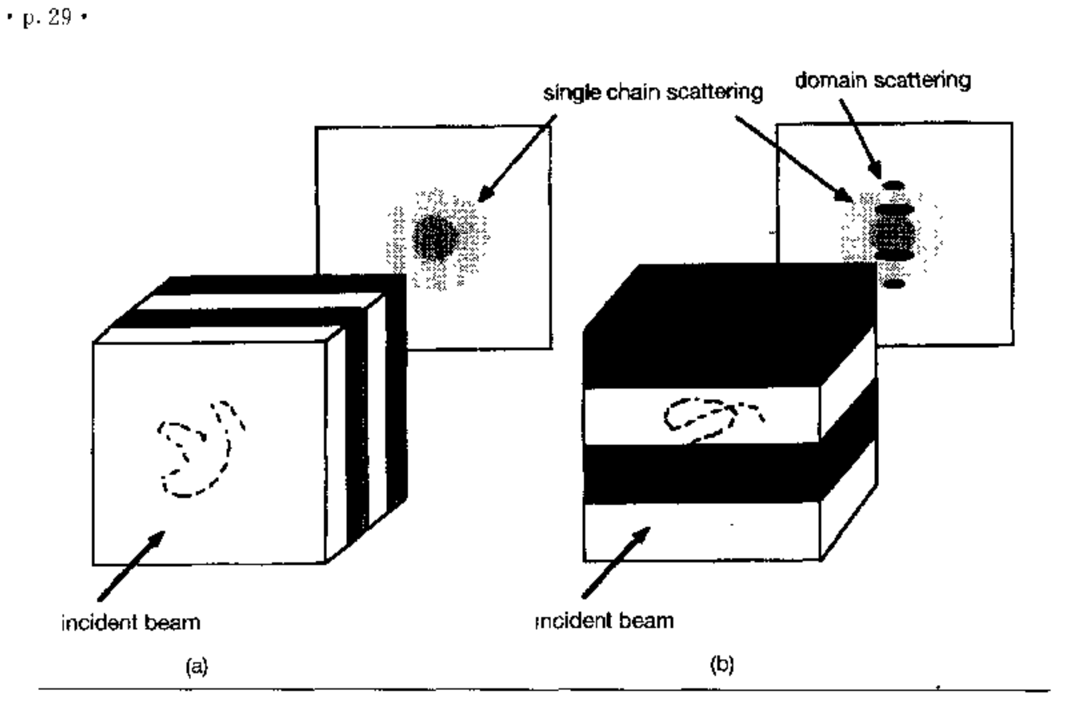


图 1-15　取向薄层双嵌段共聚物的示意图及 SANS 图样。(a)中子束与薄层垂直，由氘标记嵌段得到散射结果，可进行 Guinier 分析以确定 $R_{G\|}$。(b)入射中子束与 A/B 界面平行，周期晶格结构在小角散射中占主导地位(由 Hasegawa 和其合作者的工作改进而来，1987)

最近，Matsushita 等(1990)用阴离子合成的方法对一种嵌段分子细致地进行了部分氘标记。他们着重于测定分子链中某一选定部分的尺寸。对由氘化 PS、PS 和聚 2-乙基吡啶(P2VP)组成的两种三嵌段聚合物进行了比较：端基标记(组成为 d-PS，PS，P2VP)与中

心标记(组成为PS,d PS,P2VP),用溶剂浇铸法而不是用剪切进行薄片取向。研究发现,分子链中与A/B两嵌段连接点相连的那一部分链沿平行于界面方向所产生的收缩,与以往的研究者所发现的整个嵌段收缩的程度相同(也就是说,大约70%)。分子链中处于嵌段自由端的部分位于PS区域的中部,并且其尺寸未受微区形态的影响。这样,就可以在微结构体系中考察分子链的伸长率。

1.9 参考文献

Abkin, A., Medvedev. S. (1936), *Trans. Faraday Soc. 32*, 286.
Albalak, R., Thomas, E. (1993), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 31*, 37.
Ambler, M. R., Fetters, L. J., Kesten, Y. (1977), *J. Appl. Polym. Sci. 21*, 2439.
Anderson, J. N., Kern, W. J., Bethea, T. W., Adams, H. E. (1972), *J. Appl. Polym. Sci. 16*, 3133.
Antoviak, T. A. (1971), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 12 (2)*, 393.
Arichi, F., Pedram, N. Y., Cowie, J. M. G. (1979), *Eur. Polym. J. 15*, 107, 113.
Bahar, I., Baysal, B. M., Erman, B. (1986), *Macromolecules 19*, 1703.
Brant, D. A., Flory, P. J. (1965), *J. Am. Chem. Soc. 87*, 2791.
Broske, A. D., Huang, T. L., Allen, R. D., Hoover, J. M., McGrath, J. E. (1987), in: *Recent Advances in Anionic Polymerization*: Hogen-Esch, T. E., Smid, J. (Eds.). New York: Elsevier, p. 363
Burfield, D. R., Doi, Y. (1983), *Macromolecules 16*, 702.
Butera, R., Fetters, L. J., Huang, J. S., Richter, D., Pyckhout-Hiutzen, W., Zirekl, A., Farago, B., Ewen, B. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 2088.
Casal. H. L., Yang, P. W., Mautsch, H. H. (1986), *Can. J. Chem. 64*, 1544.
Cowie, J. M. G. (1973), *Eur. Polym. J. 9*, 1041.
Fetters, L. J., Firer, E. M. (1977), *Polymer 18*, 305.
Fetters, L. J., Hadjichristidis, N., Lindner, J. S., Mays, J. W., Wilson, W. W. (1992), unpublished.
Flory, P. J. (1940), *J. Am. Chem. Soc. 62*, 1521.
Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press.
Folkes, M. J., Keller, A., Scalisi, F. P. (1973), *Colloid and Polym. Sci. 251*, 1.
Gaskell, R. E. (1950), *J. Appl. Mech. 17*, 334.
Gatzke, A. J. (1969), *J. Polym. Sci. 7*, 2281.
Hadziioannou, G., Mathis, A., Skoulios, A. (1979), *Colloid Polym. Sci. 257*, 136.
Hadziioannou, G., Picot, C., Skoulios, A., Ionescu, M.-L., Mathis, A., Duplessix, R., Gallot, Y., Lingeler, J.-P. (1982), *Macromolecules 15*, 263.
Hasegawa, H., Hashimoto, T., Kawai, H., Lodge, T. P., Amis, E. J., Glinka. C. J., Han, C. C. (1985), *Macromolecules 18*, 67.
Hasegawa, H., Tanaka, H., Hashimoto, T., Han, C. C. (1987), *Macromolecules 20*, 2120.
Iatraou, H., Hadjichristidis, N. (1992), *Macromolecules 25*, 4649.
Janik, B., Samulski E. T., Toriumi, H. (1987), *J. Phys. Chem. 91*, 1842.
Keller, A., Pedemonte, E., Willmouth, F. M. (1970), *Nature 225*, 538.
Kern, W. J., Anderson, J. A., Adams, H. E., Bouton, T. C., Bethea, T. W. (1972), *J. Appl. Polym. Sci. 16*, 3123.
Lifson, S., Oppenheim, I. (1960), *J. Chem. Phys. 33*, 109.
Matsushita, Y., Mori, K., Saguchi, R., Noda, I., Nagasawa, M., Chang, T., Glinka, C. J., Han, C. C. (1990), *Macromolecules 23*, 4387.
Mays, J. W. (1992), *Polym. Bull. 23*, 247.
Mays, J. W., Hadjichristidis, N., Fetters, L. J. (1988), *Polymer 29*, 680.
Morton, M., Helminiak, T. E., Gadkary, S. D., Bueche, F. (1962), *J. Polym. Sci. 57*, 471.
Neutwig, N., Sinn, H. (1980), *Makromol. Chem., Rapid Commun. 1*, 59.
Olvera de la Cruz, M., Sanchez, I. C. (1986), *Macromolecules 19*, 2501.
Park, I., Barlow, J. W., Paul, D. R. (1991), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 29*, 1329.
Pennisi, R. E., Fetters, L. J. (1988), *Macromolecules 21*, 1094.
Puskas, J. E., Kaszas, G., Kennedy, J. P., Hager, W. G. (1992), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 30*, 41.
Quirk, R. P. (1992), in: *Comprehensive Polymer Science, Supplemental Volume*: Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, S., Sigwalt, P. (Eds.). New York: Elmsford, in press.
Quirk, R. P., Chen, W.-C. (1992), *Makromol. Chem. 183*, 2071.
Quirk, R. P., Lee, B. (1992), *Polym. Int. 27*, 359.
Quirk, R. P., Yin, J. (1992), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press.
Quirk, R. P., Yin, J., Fetters, L. J. (1989), *Macromolecules 22*, 85.
Quirk, R. P., Yin, J., Fetters, L. J., Kastrup, R. V. (1992), *Macromolecules 25*, 2262.
Richter, D., Butera, R., Fetters, L. J., Huang, J. S., Farago, B., Ewen, B. (1992). *Macromolecules 25*, 6148.
Richter, D., Fetters, L. J., Huang, J. S., Farago, B., Ewen, B. (1991), *J. Non-Crystalline Solids 131–133*, 604.
Roovers, J. (1992), private communication.
Roovers, J. E. L., Bywater, S. (1973), *Polymer 14*, 594.
Schulz, G. V., Böhm, L. L., Chmelir, M., Löhr, G., Schmitt, B. J. (1970), in: *IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry*. Budapest: Butterworths, p. 223.
Sirianni, A. F., Worsfold, P. J., Bywater, S. (1959), *Trans. Faraday Soc. 55*, 2124.
Suter, U. W., Flory, P. J. (1975), *Macromolecules 8*, 765
Tsitsilianes, C., Staikos, G. (1992), *Macromolecules 25*, 910.
Waak, R., Rembaum, A., Coombe, J. D., Szwarc, M. (1957), *J. Am. Chem. Soc. 79*, 2026.
Wenger, F. (1960), *Macromol. Chem. 36*, 200.
Yoon, D. Y., Sundarajan, P. R., Flory, P. J. (1975a), *Macromolecules 8*, 766.
Yoon, D. Y., Sundarajan, P. R., Flory, P.J (1975b), *Macromolecules 8*, 784.

Young, R. N., Quirk, R. P., Fetters, L. J. (1984), *Adv. Polym. Sci.* *56*, 1 (see Tables 17 and 22 for relevant references).
Ziegler, K. (1936), *Angew. Chem.* *49*, 499.
Ziegler, K., Dersch, F., Willthan, H. (1934), *Justus Liebigs Ann. Chem.* *511*, 13.
Ziegler, K., Jacob, L. (1934), *Justus Liebigs Ann. Chem.* *511*, 45.
Ziegler, K., Jacob, L., Willthan, H., Wenz, A. (1936), *Justus Liebigs Ann. Chem.* *511*, 64.

一般阅读资料

Bovey, F. A., Winslow, F. H. (Eds.) (1979), *Macromolecules – An Introduction to Polymer Science*. New York: Academic.
de Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, NY: Cornell University Press
Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press.
Mandelkern, L. (1983), *An Introduction to Macromolecules*, 2nd ed. New York: Springer.
Treloar, L. R. G. (1970), *Introduction to Polymer Science*. London: Wykeham.
Wunderlich, B. (1973), *Macromolecular Physics*, Vols. 1–3. New York: Academic.
Young, R. J., Lovell, P. A. (1991), *Introduction to Polymers*, 2nd ed. London: Chapman and Hall.

2 非晶态聚合物的微观结构

Frank T. Gentile

Cytotherapeutics, Inc., Providence, RI, U. S. A.

Ulrich W. Suter

Institut für Polymer, ETH Zürich, Switzerland

(李险峰 赵得禄 译 施良和 校)

目录

符号与缩语表

符号	含义
a	Block-Walker 介电函数 $D(r)$ 的临界半径
$a(T_g)$	在 T_g 时链节间距的临界比
a_0	相邻分子链中按 Lennard-Jones 势相互作用的两个链节的范德瓦尔斯距离
D	扩散系数
$D(r)$	依赖于距离的介电函数
E	杨氏模量
E_{ij}, E_i	扩散分子处于四面体 i 和 j 的界面以及四面体 i 内部时的能量
f_i	原子 i 的 X 射线散射强度
F_{conf}	(分子间)链节运动势垒
F_{inter}	分子内链节运动势垒
G	剪切模量
g	聚乙烯中的反旁式异构态
$g_{ij}(r)$	原子 i 和 j 的原子对分布函数
$I(Q)$	弹性 X 射线散射强度
$I_{ij}(Q)$	原子 i 和 j 的部分插值函数
k	玻尔兹曼常量
k_ϕ	内禀旋转势能常数
L	Lagrangian 函数($=U_k-U_p$)
N_i	周期性元胞中物种 i 的数目
N_n	不同原子种类的数目
$N_{e,i}$	原子 i 的有效电荷数
$P_{\xi i}$	RIS 先验概率(键 i 处于 ξ 态的概率)
P-V-T	压力-体积-温度
Q	散射矢大小
q_i	原子 i 的点电荷电量
$q_i, \dot{q}_i$	广义坐标、速度坐标
$q_{\zeta\xi;i}$	条件概率(当键 $i-1$ 处于 ζ 态时键 i 处于 ξ 态的概率)
r	原子间距(径向距离)
R	U^{NB} 和 U^{NBP} 的截断半径
R_1	U^{NB} 五次曲线的起始半径
R_2	U^{NBP} 五次曲线的起始半径
R^*	小于或等于立方元胞半对角线长的一段长度
R_d	立方元胞半对角线长

r_i^0 原子 i 的范德瓦尔斯半径

$\langle r^2 \rangle$ 均方末端矩;扩散分子的均方位移

r/a_0 锁定因子,$r=$ 链节的臂距

S 键取向相关函数

$S(r)$ 一定空间距离 r 上的键取向相关函数

$\boldsymbol{s}_i$ Delaunay 四面体内原子 i 的位移矢量

$S_{inter}(r)$ 分子内部分对 $S(r)$ 的贡献

$S(Q)$ 弹性 X 射线散射的结构因子

$\langle s^2 \rangle$ 均方回转半径

t 时间,聚乙烯中的反式异构态

T 绝对温度

T_g 玻璃化转变温度(K)

T_2 假设体系构象熵为零时的温度(Gibbs 等)

U_k 动能

U_p 势能

$U_\phi(\phi)$ 旋转势能

$U^{rc}(r)$ 库仑势

U_1^{rc} $r=R_2$ 时库仑势的函数值

$U_1^{rc'}$ $r=R_2$ 时库仑势的一阶导数

$U_1^{rc''}$ $r=R_2$ 时库仑势的二阶导数

U_1^{rLJ} $r=R_1$ 时 Lennard-Jones 势的函数值

$U_1^{rLJ'}$ $r=R_1$ 时 Lennard-Jones 势一阶导数

$U_1^{rLJ''}$ $r=R_1$ 时 Lennard-Jones 势二阶导数

U^{rNB} 非键相互作用势(仅指色散力)

U^{rNBP} 非键极化相互作用势

U_{bulk} 聚合物本体的能量

U_{coh} 内聚能

U_{par} 原始高分子单链的能量

$U_{tot,system}$ 聚合物本体的总能量

$\bar{u}_{Rao}$ Rao 函数,摩尔声速

$\Delta U_{\xi;i}^{rLR}$ 在键 i 处于 ξ 态时,再增加第 $i+1$ 个骨架键造成的远程相互作用能的增量

ΔU_{tails} 势能的末端校正值

V 摩尔体积、形变状态的摩尔体积

V_0 恒定温度下势能相对于体积为最小时的摩尔体积

x 均匀分布的随机数;聚合度

x 四面体内部原子的坐标

X 聚合度

α_i	原子 i 的极化度
Δ	无量纲数，势能峰的宽度(对 U^{NB}，$\Delta=(R-R_1)/\sigma$，对 U^{NBP}，$\Delta=(R-R_2)/\sigma$)
Δ	Debye-Waller 因子
δ	Hildebrandt 溶解度参数
$\delta_i^{\alpha\beta}$	位移梯度
ϵ	应变
ϵ, ϵ_{ij}	Lennard-Jones 势能函数的参数，原子对(i,j)的参数
ϵ_B	本体的介电常数
ϵ_0	真空中的介电常数
ζ	旋转异构态理论态
θ	散射角；无扰条件；链段连线的夹角
κ	介电函数的指数
λ	同步辐射的波长
μ	一个重复单元的有效偶极数
ν_0	对应于没有势垒情况下的跃迁频率
ξ	无量纲数，势能峰的径向距离（对 U^{NB}，$\xi=(r-R_1)/(R-R_2)$，对 U^{NBP}，$\xi=(r-R_2)/(R-R_2)$）；RIS 态
ρ_i	原子 i 的数密度
ρ_0	原子的数密度
σ, σ_{ij}	Lennard-Jones 势能函数的参数，原子对(i,j)的参数
σ	内应变张量
σ_y	临界应力
τ	分子振动的时间常数
τ_i	扩散分子在四面体 i 内平均驻留时间
υ	泊松比
$\phi, \dot{\phi}$	旋转角，旋转角速度
$\psi, \dot{\psi}$	取向角，取向角速度
ω_{ij}	四面体 i 和 j 之间的跃迁频率

CNDO	完全忽略微分重叠
MC	Monte Carlo
MD	分子动态法
NMR	核磁共振
PC	聚碳酸酯
PP	聚丙烯
PVC	聚氯乙烯
RIS	旋转异构态理论
TBPC	聚四溴碳酸酯
TMPC	聚四甲基碳酸酯

• p. 37 •

2.1 引　　言

日常应用的许多塑料产品，在使用条件下都或多或少地存在于玻璃态下。玻璃态聚合物是一种固体，其特征是内部的大分子链呈相对无规或非晶排列(Uhlmann 和 Kreidl，1983)。所有玻璃态聚合物都可按此来定义，但其性质却有很大不同。那么，组成聚合物的分子链的链结构对材料的宏观性质有什么样的影响？对材料宏观性质的预报，在多大程度上、什么样的水平上依赖于链结构的信息呢？

这里，我们力图能阐明这些问题。并且在一定程度上，还要借助于"模拟"的方法。一般来说，模拟的目的有两个：一方面，人们希望通过对一种状态或一个过程的模拟，得到其"物理意义明确"的函数关系式，并通过内插或外推来辅助解释一些现象；另一方面，如果模拟所预报的结果经证明是准确的，那么用这样的模拟还可以对物理现象的本质做更深层次的研究。其最终目的是通过模拟能够准确预报出"还只能写在黑板上"的材料的性质，而不用通过花费昂贵的合成或生产手段。下面给出一些有关的定义。

2.1.1 什么是非晶态？

关于这一有趣的物质状态已经有过很多描述(Elliot，1983；Uhlmann 和 Kreidl，1983；Zahlen，1983；也可参见第1卷第4章与此有关的内容)。一般认为，非晶态物质是远程无序的，其中原子的无规排列情况类似于液体。那么非晶态固体与真正的液体之间有什么差别(密度除外)，玻璃态聚合物更接近于哪一种状态呢？

固体和液体，可以通过其内部的微观运动方式以及对力学形变的响应来区别(Zahlen，1983)。在液体中，原子之间的输运更为自由，而在固体内原子的运动能力大大降低。原子运动的轨迹如图 2-1(a)和 2-1(b)所示。要指出的是，在固体内单个原子的运动被周围的其它原子所束缚。它可以振动，但不能像液体中的原子一样，有很大的平动项。从固体和液体的微观性质出发，就会得到其宏观特性：液体不能支撑剪切应力；而固体对极微小的应力，即使是长时间的作用，也完全会有弹性响应。

• p. 38 •

所以说，非晶态固体是不存在内部长程有序或周期性的固体。这种性质在散射实验中可以清楚地表现出来。例如，其 X 射线散射图像呈现出弥漫的环，而不像晶体一样会产生明显的布拉格点或环。弥漫相干环的存在是判定固体为非晶态的先决条件(Elliot，1983)。

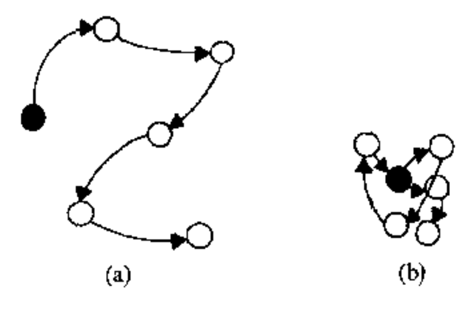


图 2-1　(a)固体和(b)液体中原子运动轨迹示意图

玻璃态物质存在玻璃化转变。玻璃化转变是两种原子微观运动模式[如图 2-1(a)和图 2-1(b)]之间的过渡，它由在某种程度上令人难以解释清楚的特征温度 T_g 来表征。想要在本质上阐明玻璃态物质的性质是十分困难的，这是因为在常规实验的时间尺度内，玻璃态物质的结构根本达不到平衡态。曾经有很多人试图

按严格的热力学或动力学理论来解释玻璃态物质的行为。所有这些尝试都导致了荒谬的结果(例如,如果认为 T_g 是纯粹的热力学转变点,如熔点,那么它将不随冷却速度的变化而变化,但实际上不是这样)。下面给出有关玻璃态的一些研究。

Kauzmann(1948)曾经研究过玻璃化转变温度同热力学和动力学因素之间的关系。他认为玻璃化转变是一个松弛过程,并试图用此观点来阐明玻璃态物质内分子运动的形式。根据大量的实验证据,他得出的结论是:在 T_g 点的松弛要越过一个势垒,这个势垒比体系的平均动能高出很多。之后,根据对玻璃化转变过程中自由度的分析,Kauzmann 得出,变化的自由度仅是与构型有关的,而不包括与动量有关的;决定玻璃态转化的可能是液体的 Hamilton 中的势能项,而不是动能项。因此,在阐明玻璃态物质时,势能项是一个十分重要的量。在 Kauzmann 之后,还有很多学者做了关于玻璃态的研究工作。

对玻璃态的两个最为著名的理论描述都是基于平衡态热力学。第一个是 Gibbs 和 Dimarzio(1958)(以及之后的 Adam 和 Gibbs,1965)的聚合物位形模型,第二个是 Cohen 和 Turnbull(1959)以及 Cohen 和 Grest(1981)的自由体积模型。

Gibbs 等认为熔体温度的下降使得分子的运动能力降低,最终导致体系构型熵的减少。在 T_2 温度(对绝大多数的有机材料 T_2 比 T_g 大约低 50°)时,构型熵消失。因此玻璃态物质达到零构型熵状态时,构型改变的主要驱动力消失。这使得在观察到的参数 T_g(尽管由于分子运动而有所改变)之下有一个次级转变温度,定义为 T_2,温度 T_2 被认为是二级相变的表征(区别于表征一级相变的温度,例如材料的熔点)。

Cohen 和 Turnbull 认为玻璃态是亚稳态,而不是稳态。用他们的话来说"在玻璃态物质中,每一个微观结构单元都处于静态平衡位置,而全体单元的分布是无规的。如果有一个这样的结构存在,就必然有大量的相似的无规结构存在,它们之间的能量相等。然而,因为这些结构相互之间是禁阻的,所以它们中每一个的熵都等于零"(Cohen 和 Turnbull,1964)。

因此,人们认为玻璃态物质是由类似于液体的无序结构冻结而成的固体。

• p. 39 •

从微观尺度上看,玻璃态固体与相同密度的液态熔体之间差别很小。但是,在熔体中的结构处于热力学平衡态,并构成一个统计力学系统,对此系统进行适当的加权(如波尔兹曼加权)平均即可求出所需物理量。但在玻璃态体系中不存在这样的关系。

2.1.2 什么是聚合物玻璃?

聚合物玻璃是由高分子组成的一种特殊的玻璃态物质。这是一类重要的聚合物,它包括了从无规的乙烯基聚合物到芳香型聚碳酸酯等大量的材料。所有这些材料都有以上提及的非晶态固体的基本特征,但是其各自的性质和应用范围却有很大不同。

单独用热力学方法来研究玻璃态是不够的(因为玻璃态物质内部并未处于完全的热力学平衡状态)。其复杂之处还在于,由于所研究的体系是由大分子组成的,分子链间必定会发生缠结甚至相关。即使是这样,还是有很多学者对这一类复杂物质做了很深入的研究。他们用唯象的概念取代了玻璃态物质的精确定义,比如 Cohen 等用"自由体积"模型(Cohen 和 Turnbull,1959,1964;Cohen 和 Grest,1981)来解释不同聚合物之间测量结果的差别。最近,有关非晶本体中分子链聚集形态的实验研究表明,就像 Flory(1953)在几十年

前所指出的一样，在玻璃态本体中的分子链实际上采取的是无扰的无规线团构象。然而，如果按无规线团处理，认为体系内部的长程取向排列完全消失，对此人们还不能完全接受(Pechhold 等，1976)。

这里还应提及的是 Yannas 等的工作(Yannas，1975；Yannas 和 Luise，1982，1983)，他们认为玻璃态聚合物内部分子结构的变化是由材料的力学形变造成的。他们发现，导致大分子链段形变的主要因素是围绕着分子链骨架键的旋转，而不是键长或键角的变化。可由此推断出，链构象参数可能是描述玻璃态聚合物的主要变量。

最近，Theodorou 和 Suter(1985a，1985b，1986)在描述玻璃态聚合物的结构-性能关系方面做了很多的尝试。在他们的工作中，认为聚合物玻璃的结构是处于一个局部势能最低的势阱中。这实际上同 Cohen 和 Turnbull 的概念是一致的，即玻璃态是无序液体的冷冻态。在静态体系中，“局部势能最小化”与“细致力学平衡”意义相同，都表示作用在某种结构内各个原子或键上的合力及合力矩为零。必须指出的是，这只是指局部势能最低，而不是指其它相关的热力学量(比如亥姆霍兹自由能等)的最低。因此，这种优化的结构只是处于局部势能最低点，而不是处于全局的热力学平衡态。由此也可推断出，上述的所谓无序液体冷冻态就是由于体系受限在势阱中而形成的。这种认为势能项是主要因素的观点同 Kauzmann(1948)的工作也是相一致的。可以将每一个处于局部最低势能的结构假设为一种微观状态，而这些微观状态的全体并不能构成一个热力学平衡态的系统。

• p. 40 •

概括地说，非晶玻璃态聚合物可以看成是一种由高分子组成的固体，它具有玻璃化转变，并且处于局部接近于平衡态的无序液体冷冻态，其内部的长程有序结构全部或部分消失。

2.1.3 在原子水平上详细了解聚合物微观结构的必要性

分子或超分子的结构特性极大地影响着高分子材料的性质。那么，在对材料性质的预报中，要取得令人可信的结果，必须要掌握材料的哪些性质以及在什么样的程度上掌握这些性质呢？Bondi(1968)、Van Krevelen 和 Hoftyzer(1976)曾提出了一种在通常情况下十分有效的预报玻璃态材料性质的方法，即基团贡献的方法。这种方法简单、普适，但在很多问题中，这些相关方法作出的预报是不准确的。这是因为，究其本质，相关是一种内插方法。在聚合物形变和玻璃态高聚物本体中小分子的扩散领域内，人们曾做过非常广泛的研究工作，并且认为这些体系之间确实存在表面上的相关性。然而，在取得更为深入的资料或预报材料的行为时，相

表 2-1　聚合物的微观结构：应该预报哪些性质？

1. 聚合物的结构特性
1)内聚能和 Hildebrandt 溶度参数
2)非晶态本体中的链尺寸
3)键取向相关函数(包括分子间和分子内的)
4)原子对分布函数(包括分子间和分子内的)
5)空体积分析
2. 静态结构的性质
1)在预报扩散系数和渗透选择性时，建立扩散模型的出发点
2)对形变的响应(弹性和“有限”塑性形变)
3)在某些动态过程中的活化能和结构变化
3. 聚合物的分子动态学
1)有限应变率下形变的模拟
2)动态的运动相关；频率谱的确定
3)分子协同运动按时间的平均分布

关方法的缺点就暴露了出来。

我们可以通过采用模拟手段，来完成从玻璃态物质的分子结构到宏观性质的研究上的突跃。一些研究人员在模拟聚合物的结构方面曾做过非常细致的工作，这些模拟都是建立在原子水平之上的。通过这些工作，人们希望能模拟出材料的一些性质，诸如 Hildebrandt 溶度参数；或得到 X 射线、中子散射谱；或者用以分析一些过程，例如在玻璃态聚合物网络结构中小分子的扩散等；甚至来研究聚合物的动态行为。这些"计算机实验"，或曰模拟，是建立在某种微观状态中的所有原子的水平上的，我们称之为"原子模拟"。

· p. 41 ·

2.2 原子模拟的历史

最早的对玻璃态聚合物的模拟是基于晶格方法（Gibbs 和 DiMarzio，1958；Alexandrowicz 和 Accad，1971；Jagodic 等，1973；De Vos 和 Bellemans，1974；De Santis 和 Zachmann，1977；Skvortsov 等，1977；Wall 和 Steitz，1977）。其它还包括用以描述聚合物从熔体到玻璃态转变的标度律（Simha，1976，1977）方法，等等。这些模拟方法非常普适，并且在对聚合物宏观性质进行预报时，并不需要过多考虑分子结构的具体细节。

在原子水平上模拟非晶玻璃态聚合物的工作还很少（这主要是与计算量有关），即使对目前存在的方法，要直接进行分类也不是很容易能做到，但大致可分为三类：(Metropolis)Monte Carlo 方法，静态和准静态分子力学方法和分子动态法。在第 2.3 节中，我们将给出关于静态和准静态分子力学方法和一种特殊的分子动态法的更为详细的介绍。

2.2.1 (Metropolis)Monte Carlo 方法

请回忆一下前面对玻璃态聚合物的认识，即这是一种由很多微观状态组成的无序液体的冷冻结构（Cohen 和 Turnbull，1964）。对所有用来详细描述非晶玻璃态物质的模拟方法来说，都必须要有一个随机要素，这是因为模拟要求选择有代表性的样本，即通过较少地抽取系统中可能存在的微观状态来对系统作出较为细致的分析。用来分析聚合物稠密体系的很多模拟方法一般都是以众所周知的 Monte Carlo 方法为手段。这些工作大多数都是以液体（或熔体）为研究对象。

对聚合物最早的 MC 模拟只是用来研究单链（Suzuki 和 Nakata，1970；Lal 和 Spencer，1971）。一种应用 MC 来研究稠密体系的方法是蠕动（链蛇形运动）模型（De Gennes，1971；Wall 和 Mandel，1975），由 Wall 和 Steitz（1977）首先用晶格链，之后 Brender 和 Lax（1983）又将其用于连续介质。MC 技术曾被用于大量的高分子体系的研究中，例如 Binder（1984）用蠕动机理来研究熔体中的链段运动。在另外一种研究液体聚合物的 MC 方法中，高分子链被模型化为由可以自由旋转的、有一定伸展性的化学键连接起来的许多团珠，并且利用蠕动机理在构型空间取样（Bishop 等，1980）。Vacatello 等（1980）曾对液态的短链线性聚乙烯提出一个细致模型。该体系由 31 条固定链长的 C_{30}-烷烃链组成，并被置于一个周期边界条件下的立方元胞中。可以通过晶格上随机放置三个亚甲基单元，并按与蠕动链相似的 MC 步骤来"平衡"，从而得到体系的初始构型。

一个关于玻璃态体系的更为细致的 MC 模拟是有关异戊烷的（Yashonath 等，1985）。

该体系由处于周期边界条件下的立方元胞中的 54 个分子组成,按实际的势能来考察原子间的相互作用。体系的温度范围包括了玻璃化转变温度,通过模拟得到了该体系在玻璃化转变时的一般性质。

2.2.2 静态和准静态分子力学方法

所有分子力学方法都是通过对事先生成的初始状态进行能量优化而进行的。这些方法一般都不包括动态部分,是静态的。有时为了处理动态过程,还要对一系列受扰动的结构进行静态能量优化,这种技术即所谓的准静态方法。

• p. 42 •

分子力学方法的一个特点是在优化过程中要同时考虑分子内和分子间的相互作用能量。这是通过建立经典力场模拟原子间的相互作用行为来实现的。力场中原子间的相互作用参数可通过与高分子链段结构相似的小分子的气态或液态实验、量子力学计算,或结晶学数据得到。应用能量优化方法处理孤立的高分子链和结晶体系的工作非常之多。最早研究孤立链体系的有 Liquori(1955)、以及 Brant 和 Flory(1965)。其后又有 Scott 和 Scheraga(1966a,1966b),Ooi 等(1967),Allegra 等(1970),Tashiro 等(1977a,1977b),Suter(1979)以及 Brisson 和 Brisse(1986)等。对聚集态聚合物的绝大多数研究工作都集中在聚合物晶体上。这些工作一般可归结为两类:预报弹性量或确定热力学和结构特性。Anand 在 1967 年用原子力场对聚乙烯正交晶系的弹性常数作出了预报。之后,McCullough 等(1974)发展了一种矩阵技术来表示具有一定构象的结晶链系集,其中考虑到了链聚集缺陷的影响。

对柔性高分子链,最早通过优化分子间和分子内相互作用能的方法来预报在真实密度下结晶链聚集情况的是 Tripathy 等(1981)。其优化的对象局限在具有固定构象的,单链按列排列的链体系。这种方法不能推广到三维结构。近来,Sorenson 等完成了在同时考虑分子间构象和分子内聚集的条件下,对体系聚集能量的优化。这种近似方法对预报三维体系的结构和性能是非常重要的。

对刚性高分子,Tashiro 等(1977a,1977b),Hummel 和 Flory(1980),以及 Erman 等(1980)曾做过聚对苯酰胺(p-phenylene polyamides)和聚酯(polyesters)链的模拟计算。Rutledge 在 1990 年,以及其后他和 Suter 在 1991 年首先指出,对于以上高分子形成的晶体结构可以作出详细的模拟,并应用分子力学方法对聚对苯-对苯二酰胺(p-phenylene terephthalamide)和环取代的聚对苯-对苯二酰胺(ring-substituted p-phenylene terephthalamide)构成的晶体成功地进行了模拟。这里,"晶态聚合物"一词在某种意义上是一种误称,原因是这些体系仍有小的无序度,这使之与完全有序体系有一定的差别。

有关分子力学技术在非晶玻璃态中应用的细节将在 2.3 节中讨论。

• p. 43 •

2.2.3 分子动态方法

分子动态模拟是几十年来化学家、物理学家、工程技术人员所使用的一大类技术方法,它覆盖了包括求解运动方程在内的广泛领域。从一个极端来看,可以用该方法来研究一些有代表性的粒子集合的动态演变,从而得到原子和分子流体本体的物理性质。从另一

个极端来看，可以用 MD 研究潜在活性物质(如在稀薄气体中)在碰撞过程中的化学转变。而在这两种极端情况之间，存在大量的分子运动和化学动态过程相互依赖的现象和问题，这些都可以用 MD 方法来研究。对玻璃态聚合物，MD 可用以研究接近玻璃态转变时分子的运动和变化。此时，MD 模拟由运动控制方程决定。但其中可以包含有随机取样过程。

对已经发表的大多数关于玻璃态聚合物 MD 模拟的工作，大致可以分为三类：简单体系玻璃态转变和玻璃态的模拟，玻璃态之外的其它状态下聚合物或低聚物更为真实的模拟和对复杂体系玻璃态的模拟。

对简单的理想体系，其玻璃态转变和玻璃态结构的模拟方法已有很多，其中包括：硬球模型(Gordon 等，1976；Woodcock，1976，1978)，双稳振子模型(Helfand，1978；Perchak 等，1983)，使用软核势连续势粒子(Hoover 等，1971，Cape 和 Woodcock，1980)，高斯核势(Stillinger 和 Weber，1979，1980；Weber 和 Stillinger，1981)或 Lennard-Jones 相互作用势(Baumgärtner，1980；以及 Angell 等的文章中文献 7～15，1981)的计算模型。有关这些模拟方法的较好的综述，可参见 Angell 等(Angell，1981；Angell 等，1981)以及 Frenkel 和 McTague(1980)的文献。

简单体系的模拟计算结果同实际的实验结果在定量上几乎是不可比的。甚至于对由硅酸盐和熔盐组成的"真实"玻璃体系的模拟结果，与聚合物相比，也存在着显著的差别。然而，简单模拟的确定量地阐明了玻璃态和玻璃态转变的很多特性。例如，双分布函数中的"第二最近邻"峰的分裂，是所有玻璃态物质的一个结构共性。这个现象在各种条件下的模拟中均能观察到(Frenkel 和 McTague，1980；Angell，1981；Angell 等，1981)，并且 Wendt 和 Abraham(1978)还对此做了定量分析，希望建立一个令人信服的结构判据来确定玻璃态转变点。这些 MD 模拟方法的一个特点是都使用快速淬火，这是出于计算上方便的考虑，但这种算法很快就会导致所研究体系过早地固化。有些研究者在考虑到这一点之后，在模拟玻璃态结构时，首先用静态或准静态方法确定 MD 模拟的起始点，然后再由此出发，进行 MD 模拟计算(Ludovice，1989)。

· p. 44 ·

第二类方法研究的是较大的、结构更为精细的体系，并且较注重体系的细节。Weber 和 Helfand(1979)对由类似于聚乙烯高分子链组成的液态非晶体系的聚集情况进行了各种 MD 模拟。这些工作都是在原子水平上的细致模拟，但都忽略了在很多玻璃态聚合物(如无规聚丙烯和聚氯乙烯)中都存在的重要效应——立体化学(侧基)效应和极性相互作用。还有很多人对溶液和熔体中的高分子做了 MD 模拟(Kang 等，1983；Oh 等，1983；Khalatur 等，1985，1986；Grest 和 Kremer，1986)。对取向高分子体系(Lukyanov 等，1985；Brown 和 Clark，1986)和高分子聚合体系(Yasukawa，1973；Synek 等，1977)也有 MD 模拟。稠密聚合物体系的模拟工作也已有了报道，但大都缺乏实际细节(Balabaev 等，1978)。除了 Weber 和 Helfand(1979)的工作外，还有一些对大体系聚合物即生物大分子的细致模拟(Simon，1971；McCammon 和 Karplus，1980；Van der Ploeg 和 Berendsen，1983；Levy 等，1984；Karplus 和 McCammon，1986)。然而，这些模拟的对象只是孤立分子或双层膜体系，而不是稠密体系。

分子动态模拟中的一种常用方法是约束分子动态法(constrained MD)。通常在 MD

模拟中使用约束方法的目的是减少高频运动模式，这是因为MD模拟的时间步长必须在数量级上等于或小于体系的最快运动时间。减少高频运动就可以在对运动方程的积分过程中使用较大的时间步长。而时间步长增大会使模拟更为有效，即能够模拟的时间更长、得到关于高分子运动的信息更多。在分子体系中键和键角的振动是典型的高频运动模式。与此相关的一个问题是，在忽略这些运动模式的条件下对玻璃态聚合物进行的模拟还会有实际意义吗?

Van Gunsteren 和 Karplus(1982)以孤立的蛋白质分子为研究对象，考察了约束其键长和键角对MD模拟造成的影响。结果表明，体系的动态性质并未因为键长和键角受约束而发生显著改变，但内旋转运动的频率降低。产生在这些完全约束的体系(固定键角和键长)模拟频率谱中的位移当用来解释类似实验的频率谱时应该加以考虑。以上的研究结果是令人鼓舞的，很久以来人们已经知道，用固定键长的模型能得到总的分子配分函数的合理近似结果，而用完全无限制的键伸缩和键角弯曲力常数的柔性链模型得到的结果同固定键长和键角的同样模型相比，是不同的(Go 和 Scheraga，1976；Fixman，1978a，1978b)。Fixman 发展的方法中用虚势能项修正了这两种模型之间动态行为的差别(Fixman，1978a，1978b)。然而，这种复杂的校正可以不必进行计算，这是因为在玻璃态聚合物这样的稠密体系中各种运动模式受到的阻尼都是相当高的，并且 Perchak 等(1985)在估算 Fixman 虚势能项时也发现，在高阻尼条件下上述两种模型之间的差别是可以忽略的。

进行约束MD模拟是为了在体系动态过程中的每一步能对一些约束方程求解。Lagrange 乘子表示为满足体系所需的几何尺寸而必须施加的有效作用力，它们是体系的约束条件(Ryckaert 等，1977)。原则上对这些方程可以精确求解(Orban 和 Ryckaert，1974)。求解过程包括了在每一步对约束方程矩阵求逆等，其效率极低。Sylvester 等(1989a，1989b)曾尝试过用高速矢量和并行计算机求解稀疏矩阵的方法进行方程求解。然而，因为对运动方程积分只要求在一定程度上精确，所以就没有必要对约束方程精确求解。在 Ryckaert 等人发展的算法中，对约束方程的求解依赖于积分算法本身的精确程度(Ryckaert 等，1977；Ryckaert 和 Bellemans，1975，1978)。

· p. 45 ·

对大分子体系(如聚合物)，为了避免约束方程矩阵求逆这样的大计算量，常用一种迭代方法来通过不断优化 Lagrange 乘子直至其收敛到给定偏差范围内。这种迭代被称为“SHAKE”算法。(Rychaert 等，1977)，是如今较为常用的约束算法。该方法主要是用在 Verlet 积分算法中(Verlet，1976；Gear，1971；Berendsen 和 Van Gunsteren，1983)，但还可用在某些预报-校正(predictor-corrector)算法中(Van Gunsteren 和 Berendsen，1977)。Andersen(1983)综合以上方法提出了对 Verlet 积分算法(Swope 等，1982)的修正，使整个迭代过程的误差减小。为同 SHAKE 算法对照，Andersen 将其命名为“RATTLE”算法。

可以在广义坐标系中只使用相关自由度来重建运动方程。这种近似又回到了 Ryckaert 等(1977)的方法，Ludovice 和 Suter(1989)用该方法计算了无规聚丙烯体系，并将动态结果同 Theodorou 和 Suter 生成静态结构的模拟进行了比较。该模型将在第2.4.2节做更为详细的讨论。

2.2.4 应该预报体系的哪些性质？

2.2.4.1 聚合物结构

在从玻璃态聚合物的结构直接预报其性质时，首先要分析高分子链之间的相互作用能。根据体系中所有原子的相互作用能量，能够得到内聚能密度(仅与分子内相互作用力有关)等性质，由内聚能密度可计算出 Hildebrandt 溶度参数并可将其同实验测量结果相比较。这是第一种检验手段，来判断生成的结构在能量上是否“合理”。

一旦生成的微观状态在能量上是合理的，那么就可以来研究单链以及本体的结构特性。对单链来说，其主要性质是链均方末端矩(或均方回转半径)和内旋转角的分布。所生成的微观结构的尺寸应该与已知的实验(实验测量或计算机模拟)结果相符。如果一种静态结构具有原子水平上的合理性，那么就能够计算出以上物理量，这也是判定生成结构的方法以及模拟的方法是否合理的第二种手段。

用来计算高分子本体的详细结构特性的方法包括，确定键取向相关函数和原子对分布函数等。键取向相关函数揭示的是某些特定的键是否具有相互取向而选择各自最优角度排列的趋势。原子对相关函数表明特定原子对之间是否具有保持一定排列距离的趋势。分子间和分子内的相互作用对以上两种分布的贡献情况也可以进行估算。由此，可以模拟计算出光散射结果并可将其同实验数据加以比较。请注意，像光散射和链尺寸这些性质可以很容易地用实验来比较验证。其它人们比较感兴趣的重要性质，例如玻璃态聚合物网络内部自由体积的分布等，也可以通过模拟计算得到(Arizzi 等，1990，1992)。

· p. 46 ·

2.2.4.2 从结构得到的性质

一旦生成了由多个微观状态组成的系综，便可以对其进行多种方式的“实验”。我们可以简单地将体系处理为静态的，不再改变其结构。对小的气体分子如氦、氧、氮等在玻璃态网络中扩散的模拟就可以用这种静态的微观结构。另外，还可以在结构中做某些变化，并记录下结构或能量的变化过程。例如在进行形变实验时记录形变产生的效应，在改变某种特定的内旋转角时确定其变化对结构或能量的影响。这些实验方法是用静态结构来考察动态的或与时间相关的过程，是准静态的方法。

建立在原子水平上的分子模拟技术在确定结构性质方面是非常有意义的。例如，可以通过对无非晶态聚合物内运动相关性的研究来更为精确地预报材料的散射行为。还可以通过频率谱的计算获得材料内部其它一些重要运动方式的详细资料。

2.3 原子水平上更为细致的方法——结构预报

可以用“更为细致的方法”来计算玻璃态结构，这种计算需要确定每个(小的)玻璃态聚合物样本中各个原子的空间位置。在没有分子运动时，这种模拟方法是我们所知道的“静态原子模拟”。如上节所示，对于结构的详尽认识可为我们提供大量的信息，并且能对材料的性质有更为深刻的认识。如果所建立的模型含有极少的可调参数或对实验数据的

依赖性很小，那么这样的模型可以做为预报尚未合成出的聚合物性质的工具。迄今为止，关于玻璃态聚合物的最为细致的原子模拟是基于 Theodorou 和 Suter(1985a，1986)的工作基础之上。该方法是从一个初始假想构型出发，用分子力学方法生成静态微观结构。其最初应用是对无规聚丙烯体系。而后的模拟体系还包括有极性聚合物，如无规聚氯乙烯和4,4'-异亚丙基联苯的聚碳酸酯体系。

2.3.1 一种静态模拟方法

在 Theodorou 和 Suter 发展的近似方法中，单根原始链聚集在一个周期连续条件下的立方元胞中，体系的温度刚好在 T_g 以下。在该方法的最初应用中除预报"充分松弛的"结构外，研究高分子对形变的响应也是其中的一个方面。

• p. 47 •

周期连续条件是模拟中常用的一个方法，它是将一个平行六面体(一个"盒子")想像成为无限介质中的一个部分。盒子中的所有原子在空间都有其镜像，这些镜像可以很容易的通过盒子的连续矢量而得到。由此就形成了一个内部含有无序成分的元胞，用这样的元胞就可以将空间完全填充满(如果有链从盒子的一个边界穿出，那么就会有一个与穿出部分完全一样的复制链从正对的边界进入盒子)。在原子间相互作用尺度小于盒子尺寸的条件下，周期连续条件对非晶态物质是一个很好的近似方法(Theodorou 和 Suter，1985a)。我们在研究结构特性时也要在有限范围内进行，以免与这种假设的周期性相抵触。使用周期连续条件可以用一定数量的原始链的镜像将空间充满，并且能清楚地将反映分子内和分子间相互作用情况的物理量区分开来。Theodorou 和 Suter 用的是单链，但在特定情况下可以用多链。例如，Mansfield 和 Theodorou(1989)曾采用在三条原始链基础上形成的体系模拟研究了聚合物薄膜，这些链在一个长方形盒子中，在二维方向上满足周期连续条件；盒子剩余的一面代表剩余空间或基底层。

其它一些假设和限制条件如下：

1. 不能模拟(是完全静态的)热运动。温度是通过实验测得的密度值间接地反映在模拟过程中(值得一提的是，至今为止还没有通过原子模拟估算玻璃态聚合物"松弛"密度的方法)。

2. 玻璃态聚合物是被描绘成一个由许多相互禁阻的无序液体冷冻态组成的系综。这类似于 Cohen 和 Turnbull 关于玻璃的看法(1964)。体系宏观性质的估算是通过对其中全部微观状态的平均而得到的。

3. 模型中的键角和键长是固定的。分子重排只有通过内旋转角的改变才能实现。这实际上就是 Yannas 等人的"扭摆"模型。

4. 在研究形变和其它性质时，熵的贡献不考虑。只考虑势能的影响。

正如假设 3 所示，模型中的键角和键长是固定的。这样就可以取与体系相关自由度相适合(通常为键内旋转角)的坐标系。Theodorou 和 Suter 用三个角度定义了全部键的取向(类似于 Euler 角)以及内旋转角，这样就把分子链中各个原子的位置完全确定下来。产生分子链的初始构型后，再通过优化算法找到微观状态的最低势能点。这种算法在执行时需要考察能量随上述角度的变化率，以便进行高效地优化。

2.3.1.1 能量的表示

在进行模拟之前必须要将原子间相互作用的总势能真实地表示出来。由于要考虑计算效率，就要用到分子力学方法。在计算这些相互作用总势能时，假设能量是逐步累加，并且非键相互作用是成对累加的。体系中的每一个原子是一个相互作用中心点，对同一条链或不同链上的相互作用对的双方不加以区分。分子链内相互作用势的有限范围用 Lennard-Jones 12-6 势能函数来调整，其作用势在 $r>R_1$ 时是一条五次方曲线，在 $r>R$（截断半径）时为零。所以，势能函数 U^{NB}，做为原子间距离的函数可以表示为

$$U^{NB}=\begin{cases}U_1^{LJ}(r)=4\varepsilon\left[\left(\dfrac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\dfrac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], & r<R_1\\ \varepsilon(1-\xi)^3\left[\dfrac{U_1^{LJ}}{\varepsilon}+\left(3\dfrac{U_1^{LJ}}{\varepsilon}+\Delta\dfrac{U_1'^{LJ}}{\varepsilon/\sigma}\right)\xi+\left(6\dfrac{U_1^{LJ}}{\varepsilon}+3\Delta\dfrac{U_1'^{LJ}}{\varepsilon/\sigma}+\dfrac{\Delta^2}{2}\dfrac{U_1''^{LJ}}{\varepsilon/\sigma^2}\right)\xi^2\right], & R_1<r<R\\ 0, & r>R\end{cases}\tag{2-1}$$

这里 $\xi=(r-R_1)/(R-R_1)$，U_1^{LJ}，$U_1'^{LJ}$ 和 $U_1''^{LJ}$ 分别是在 $r=R_1$（$\xi=0$ 处）和 $\Delta=(R-R_1)/\sigma$ 时的 Lennard-Jones 函数、一阶导数和二阶导数值。在全部 r 的范围内，U^{NB} 及其一阶和二阶导数对于 r 都是连续的并且在 $r>R$ 之后它们的值为零。

Lennard-Jones 作用势中的参数 σ_{ij} 和 ε_{ij} 是相对于体系中存在的每种类型的原子对（i，j）进行计算的，计算时要根据原子对中单个原子的原子极化度 α_i，有效电子数 $N_{e,i}$ 和范德瓦尔斯半径 r_i^0（Bondi，1968）。有关的计算公式为

$$\sigma_{i,j}=(r_i^0+r_j^0)/2^{1/6}\tag{2-2}$$

$$\varepsilon_{ij}=91.3\alpha_i\alpha_j/\sigma_{ij}^6\left[\left(\frac{\alpha_i}{N_{e,i}}\right)^{1/2}+\left(\frac{\alpha_j}{N_{e,j}}\right)^{1/2}\right]\tag{2-3}$$

这里 α_i，r_i^0 和 ε_{ij} 的单位分别是 Å^3，Å 和 kcal/mol。

为提高效率，在优化过程中要考虑两种形式的非键相互作用，用 $R_1=0.94\sigma$ 和 $R=1.04\sigma$ 的"软壳"势可精确得到 Lennard-Jones 相互作用势中的排斥项，但不能计算吸引项。这种方式使得最强的排斥作用最先"松弛"。另外一种对 Lennard-Jones 作用势近似的函数形式是"全部势"，其中的 $R_1=1.45\sigma$ 和 $R=2.30\sigma$。

原子所带的部分电荷间的静电库仑相互作用，用库仑势 $U^c(r)$ 表示。这种相互作用势随介电常数变化，而介电常数是点电荷间距离的函数，$D(r)$ 是聚合物电场的有效介电常数，是相对其在真空中的介电常数 ε_0（Ludovice，1989）而言的。库仑势函数的其它部分较为简单，q_i 和 q_j 分别为原子 i 和 j 的点电荷电量，r 为电荷间的距离。

$$U^c(r)=\frac{q_iq_j}{4\pi rD(r)\varepsilon_0}\tag{2-4}$$

通常把相对介电常数取为一个定值：对很小距离取其为单位值，对很长距离取其为本体的介电常数。Block-Walker 近似是对 $D(r)$ 的一个改善（Block 和 Walker，1973）：

$$D(r)=\begin{cases}r, & r\leq a\\ \varepsilon_B\exp(-\kappa/r), & r>a\end{cases}\tag{2-5}$$

$$\kappa = a\log(\varepsilon_B) \tag{2-6}$$

• p. 19 •

这里 ε_0 是本体的介电常数;参数 a 是一临界距离,在此处体系的相对介电常数降为单位值,即在真空中的值。κ 值的设定是为使这两部分函数在 $r=a$ 处收敛。临界值对应的是两个带电粒子(如原子或准原子)间没有极性物质(如原子等)存在的点。它可以由相互作用的带电粒子得到。一个合理的物理近似是令 a 等于这两个粒子范德瓦尔斯半径之和(Ludovice 和 Suter,1990)。另一个近似是将其简单地处理成为体系中两个最大半径之和(Hutnik 等,1991a)。对于每种近似方法,当我们想要计算周围各个方向上的所有原子对一个给定原子的全部作用势时,总会遇到一个问题,这将在第 2.3.3.1 中涉及到。

在 Lennard-Jones 作用势中,U^{NB}用一条五次曲线来拟合和截取,使之在一个给定的 R 处函数值为零,与之相同,非键极化(库仑)相互作用势能函数 U^{NBP}仍然用五次曲线来拟合和截取。U^{NBP}的形式如下:

$$U^{NBP} = \begin{cases} U^c(r) = \dfrac{q_i q_j}{4\pi r D(r)\varepsilon_0}, & r < R_2 \\ \alpha(1-\xi)^3\left[\dfrac{U_1^c}{\alpha} + \left(3\dfrac{U_1^c}{\alpha} + \Delta\dfrac{U_1'^c}{\alpha/\sigma}\right)\xi + \left(6\dfrac{U_1^c}{\alpha} + 3\Delta\dfrac{U_1'^c}{\alpha/\sigma} + \dfrac{\Delta^2}{2}\dfrac{U_1''^c}{\alpha/\sigma^2}\right)\xi^2\right], & \\ & R_2 < r < R \\ 0, & r > R \end{cases} \tag{2-7}$$

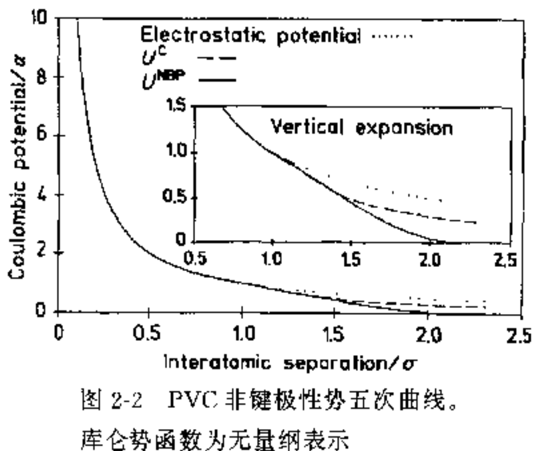


图 2-2 PVC 非键极性势五次曲线。库仑势函数为无量纲表示

这里,U_1^c,$U_1'^c$ 和 $U_1''^c$ 分别表示在 $r=R_2$,$\Delta=(R-R_1)/\sigma$ 和 $\xi=(r-R_2)/(R-R_2)=(r/\sigma-R_2)/\Delta$ 时库仑势的函数、一阶导数和二阶导数值。对库仑势函数常用 $R=2.3\sigma$ 使之同 U^{NB}相匹配。$R_2=0.786\sigma$ 时能恰好地将介电常数随距离变化的衰减效应引入到势函数中。图 2-2 给出了聚氯乙烯中的 Cl-次甲基 H 的无量纲相互作用势能曲线,这里 $\varepsilon_B=3.51$(Ludovice 和 Suter,1990),由此可见,在分别考虑和不考虑介电常数衰减效应时得到的两条曲线是相似的。

除以上描述非键相互作用的势函数外,还要用到一个同骨架键旋转角相关的内旋转势函数。内旋转势函数是旋转势函数的一部分,在讨论时只包括电子重叠效应(Borisova 和 Volkstein,1961a,1961b;Hendrikson,1961;Scott 和 Scheraga,1965),并且对大多数小分子的分子力学计算结果要和实验结果相一致。构建此类函数的信息可以从小分子的有关实验或量子力学计算结果中得到,对所研究的特定聚合物体系,该函数有其特定的形式。对聚乙烯(同所有无形变的链烷烃一样),内旋转势函数是一种标准的三重对称形式

$$U_\phi(\phi) = \frac{k_\phi}{2}(1-\cos 3\phi) \tag{2-8}$$

其中,ϕ 为键旋转角(按 Flory 所规定的从反式开始度量),k_ϕ为势垒高度。请注意对较为复

杂类型的聚合物要用更为精细的势函数表示(Hutnik 等,1987,1991a)。

· p. 50 ·

2.3.1.2 初始构型的生成

生成适当的初始聚合物结构是本节所介绍的模拟方法中最为重要的部分。之所以说它重要,是因为不合理的初始构型将导致进行优化后产生不合理的结构。既然初始构型在极大程度上预先决定了最终结构,那么它在对化学结构的表示上应该是"真实"的。例如,对空间立构高分子,应该确定合理的二单元立构规整度。而且,产生的链还要有合理的空间排列,比如用均方回转半径$\langle s^2\rangle$表示的链尺寸。在聚合物本体的初始构型中还应该避免含有不合理的较大空隙。

根据 Flory 的"无规线团假设"(Flory,1953),非晶态本体中高分子链的构象实际上与溶剂中θ条件下的高分子链的构象是相同的。因此,分子链在统计上表现为不受长程相互作用的影响,即处于无扰状态,并且从链尺寸上看仿佛链段间能够发生自交。根据玻璃态是液体冷冻而成的无序态的观点以及熔体中的分子链是处于θ条件下的事实,我们可以推断出玻璃态分子链的构象统计同熔体中的相比,差别不大。

旋转异构态理论(RIS)(Flory,1969)很好地描述了无扰链的构象统计方法,该方法是将构型空间分立为有限的一些旋转态。用这些分立态,我们可以计算出(所用各个态的能量是由实验和量子力学计算方法得到的)分子链内所有键的先验概率$p_{\xi,i}$(键i处于ξ态的概率)和条件概率$q_{\zeta\xi,i}$(当键$i-1$处于ζ态时键i处于ξ态的概率)。这些概率定义了一个 Markov 过程,因此可以通过 Monte Carlo 方法进行合理的加权统计从而得到无扰单链的构象。

因为 RIS 理论只考虑了近程相互作用,如果一个盒子中充满了按照上述定义的分子链,就会产生某些问题:这些链将会有异常高的能量以及在初始构型中会有不切实际的高度的非均匀性。在生成初始构型时需要加入长程相互作用来解决这些问题;为此,需要对 RIS 方案进行修改,即在生成链时的每一步都引入长程相互作用。这是通过重新定义 RIS 的条件性质以将整个体系的状态概率(包括长程相互作用)包括进来而实现的(Theodorou 和 Suter,1985a)。

· p. 51 ·

这样修正的 RIS 方案使生成的初始构型能够:(1)离无规线团假设不是很远(例如,链尺寸与无扰链的相近),(2)能量比仅用简单的 RIS 方案得到的低,(3)链段的空间分布相对均匀。可见,按此方法能够得到令人满意的初始构型。

2.3.1.3 势能优化

一旦生成了适当的初始构型,就可以用此结构来对总势能进行优化,使之达到细致力学平衡态(请回忆一下细致力学平衡的概念,它所定义的是势能对全部自由度为最小的体系)。体系的总势能是全部键内旋转能量以及非键相互作用能量之和。非键相互作用的计算要根据最小镜像原则(minimum image convention)。

目前,用于优化结构的算法是由 Broyden、Fletcher、Goldfarb 和 Shano(Hillstrom,1976)发展的"准牛顿"方法。为缩短计算时间,结构优化分三步完成。这些步骤在设计上

会使体系的结构在每一步都有机会只松弛掉其中“最强”的相互作用。当然，每一个步骤在本质上都取决于所研究的聚合物体系。用于不同算法中的一般步骤是：(1)优化的初始部分用前面介绍过的软核势。这能使结构找到并松弛掉高能排斥作用。之后，用全部势能来完成优化。(2)在优化初始阶段一般不用旋转势。(3)原子的范德瓦尔斯半径先取较小值，之后再增大(Vacatello 等，1980)，使开始的相互作用较小。这为结构能进行适当的优化提供了余地。

如果势能对所有自由度的导数值都很小(例如小于 10^{-4}kcal・mol^{-1}・deg^{-1})，就认为结构已经达到了细致力学平衡条件的要求，并且最后步骤中的 Hessian 矩阵是正定的(表示是正确的优化)。

需要重申的是只对一种结构的优化是不够的，我们需要研究一个由许多的结构组成的系综，再由它得到统计平均的结果。

2.3.1.4 举例——无规聚丙烯

Theodorou 和 Suter(1985a)首先用上述技术研究了非晶态无规聚丙烯的行为。模型聚合物的聚合度为 76，其中全同二单元占 48%。本体聚合物在一个边长为 18.15 Å 的立方元胞中生成。图 2-3 示意了一个在立方体(中心)的模型结构以及其周围的八个相邻结构在 xy 平面上的投影。其中的原始链用加重线勾勒出。为清楚起见氢原子被省略掉。图

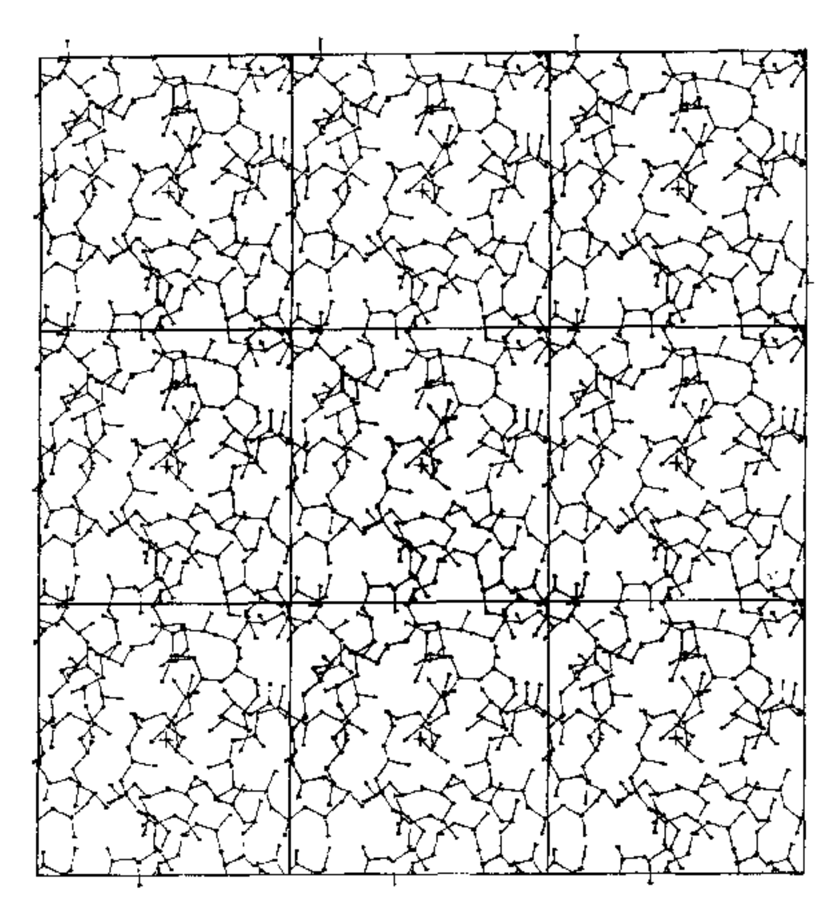


图 2-3 聚丙烯($X=76$)立方元胞及其相邻八个元胞在 xy 平面上的投影

2-4 给出了一个相同的无规聚丙烯的周期立方格子。然而，研究的体系还可以更大。最近，Mott 等(1989，1990)已经成功地对聚合度等于 608，立方体边长等于 36.8Å 的无规聚丙烯的结构进行了优化。

• p.52 •

Theodorou 和 Suter 在生成其初始构型时用的是经改进后包括了长程相互作用的五态 RIS 方法。这些构型具有可以接受的低能量(10^6～10^7kCal/mol)，并且原始链的尺寸同实验结果(Theodorou，1985)也基本相符。他们共优化了 15 个结构，并用这些结构组成的系综描述了聚丙烯的性质(见下一节)。这里，非常重要的一点是，在此模拟方法中不含有自由的可调参数。

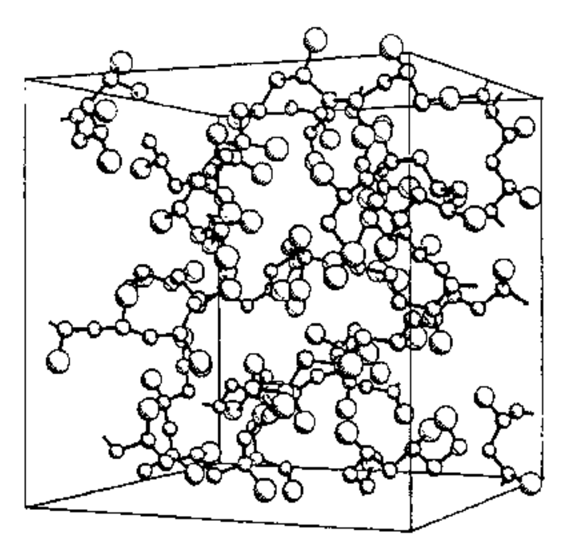


图 2-4　聚丙烯微观结构($X=76$)的示意图

• p.53 •

2.3.1.5　向极性聚合物的推广——无规聚氯乙烯和聚碳酸酯

对聚丙烯，甲基和主链上的碳、氢原子所带的部分电荷电量非常小，不能产生明显的极化作用，因此可以忽略。但是，为了用上述手段来预报具有强极化相互作用的聚合物体系，如聚氯乙烯(PVC)或聚碳酸酯(PC)的性质，必须要对方法做进一步的改进。

这种改进包括两个方面：要加上单个原子的点电荷(从而，要考虑势能计算中的库仑项)，并且在按步骤进行的结构优化过程中也要包括对电荷的重新标度。对部分电荷的估算可以通过对小分子和分子链片段(至少是分子链中的一个重复单元)的量子力学计算。用来验证这些部分电荷的值是否可取的方法是用这些值计算小分子的偶极矩并同实验值加以比较。在对极性聚合物的计算中认为部分电荷的值是恒定的。尽管包含极化效应的模拟会更为精确(Stillinger 和 David，1978；Boyd 和 Kesner，1980)，但对分子量如此之大的体系，计算量将非常巨大。

首先研究的聚合物是无规聚氯乙烯。同聚丙烯的模拟一样，初始构型是按逐步方式，用在 RIS 三态模型(Flory 和 Williams，1986；Flory 和 Pickles，1973)基础上改进的 Monte Carlo 方法(改进后的 RIS 方案包括长程相互作用)来生成。

之后，还要进行逐步的能量优化。优化的步骤由于有静电相互作用的存在需要进行调整(库仑相互作用随原子间距离的增加而减小，它与 r 的关系为 $1/r$，Lennard Jones 函数与 r 的关系为 $1/r^6$；用 $D(r)$会使在所考虑范围内的库仑项对 r 的依赖性更大，但库仑项还是要比 Lennard-Jones 项弱得多)。优化过程分为四步(Ludovice，1989)。

对 PVC 的模拟是用两套不同大小的立方元胞，一种是由聚合度为 76(立方体边长＝17.84Å)的 10 种结构组成的系综，另一种是单个的聚合度为 200(立方体边长＝24.64Å)，密度为 1.39g/cm^3，Bernoullian 分布下含有 43%全同单元的结构。较大的结构由图 2-5给出。使用大小不同的格子是为了研究性质的尺寸依赖性(Ludovice 和 Suter，1990)。

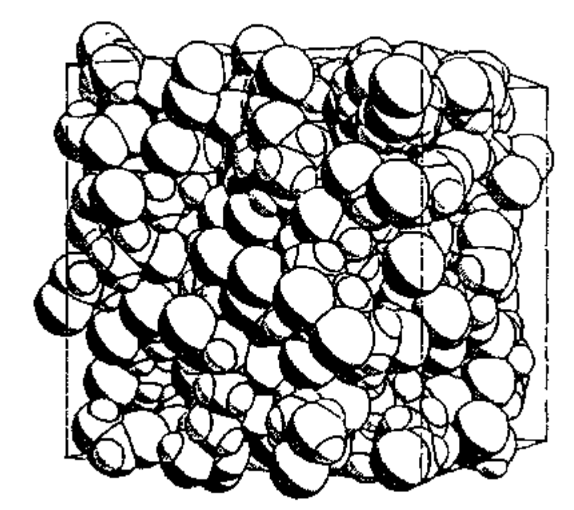


图 2-5 单链聚氯乙烯微观结构示意图($X=200$)

· p. 53 ·

对聚碳酸酯,还要研究"刚性"链的取向问题(这里所说的"刚性"和"柔性"的意义是含糊的,可以用来表示链段动力学刚性的大小;按此定义,聚丙烯和聚氯乙烯是柔性链)。这些物质代表了"柔性"和"刚性"高分子之间的界限。这里所研究的化合物是4,4′-异亚丙基联苯聚碳酸酯及其同系取代物。表2-2给出了在亚苯基上碳酸酯基团对位带有不同简单取代基的聚碳酸酯的某些性质(Koros等,1988)。对聚四甲基碳酸酯(TMPC)和聚四溴碳酸酯(TBPC),聚合物的力学性质和小分子在聚合物内的扩散情况都由于取代基的引入而受到影响。

· p. 54 ·

表 2-2 联苯 A 聚碳酸酯和取代联苯 A 聚碳酸酯取代物的一些性质

聚合物	密度[a] (g/cm³)	力学破坏行为[b]	渗透选择性[a] P_{O_2}/P_{N_2}	氧扩散[c] D_{O_2}
PC	1.2	延展	5.1	5.6
TMPC	1.08	脆性	5.1	3.8
TBPC	1.95	脆性	7.5	5.0

a Koros 等的结果(1988);b Freitag 等的结果(1988);c D(10^{-8}cm²/s)是用时间弛豫方法测得的表观扩散系数。

不同大小的两个体系在模拟时所用的密度都是真实值,聚合度分别为35(17个重复单元,立方元胞边长为18.5Å)和151(75个重复单元,立方元胞边长为30Å)。这里,后者的分子量(19 800)同某些商品级低分子量的PC相近。第一种体系的优化对象是在边长为18.5Å立方元胞中的13种结构,第二种体系的优化对象是在边长为30Å立方元胞中的2种结构,这两种优化都取得了令人满意的结果。图2-6给出了较长链的聚碳酸酯的一个微观结构。

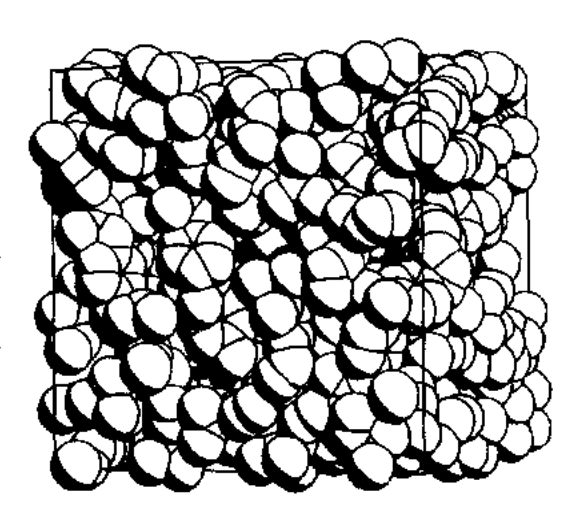


图 2-6 联苯 A 聚碳酸酯的微观结构示意图($X=151$)

聚碳酸酯的刚性可以通过如下事实反映出来,即在优化过程中势能曲面的起伏程度要比前面研究过的柔性链大很多,并

且 Hessian 矩阵元的变化范围更大。其结果是，在优化步数上来看，一般来说柔性链需要的步数在数量级上与 PP 和 PVC 的比分别为 30∶3 和 30∶4。本类模拟方法的一个易受指责之处是其生成的所谓“真实”链结构，如果链结构依赖于其生成的途径，那么这实际上是该方法的缺陷。在按不同途径生成的结构中究竟哪一种是“正确”的呢？对 PC 体系，为了澄清这个疑问，曾做过以下研究：选择两个普通的优化途径，在分阶段的优化过程中一个是原子半径的增大比原子上所带部分电荷的增加快得多，另一个是部分电荷的增加比原子半径的增大快得多。链结构生成时所依赖的另一个要素是所用力场的精确性，其中最重要的一个参数是分子链中原子上点电荷的大小。在 PC 中所用的点电荷值是根据半经验量子力学软件包(Austin-Martin 方法 1，AM1；AMPAC，1988)的计算结果。此外，还使用了 CNDO 的电荷计算结果。与优化路径依赖性一样，对力场的显著依赖性也为这种生成结构的方法带来了疑问。

为分析初始构型的改变可能造成的影响，人们从一种初始构型出发，用两种优化途径和两种力场生成了四套聚碳酸酯的结构。通过对多种初始构型的试探，结果表明，用不同的优化路径和力场生成的结构之间并没有显著的差别(Gentile 等，1989)。

对 TMPC 和 TBPC 的结构也曾有过模拟。在模拟中一共得到了 12 个 $X=35$(17 个重复单元、立方元胞边长等于 20.5 Å)的 TMPC 结构和 10 个 $X=35$(17 个重复单元、立方元胞边长等于 20.5 Å)的 TBPC 结构(Gentile 和 Suter，1992)。这里生成的 TMPC 和 TBPC 的结构都处于几乎同样大小的立方元胞内。这种相似性对二者的数密度也是相符的。由表 2-2(Koros 等，1988)给出的 TMPC 和 TBPC 的密度有很大的差别。

以下将讨论聚碳酸酯、PP 和 PVC 的结构和性质的计算结果。表 2-3 总结了迄今为止的模拟中所生成的这些聚合物的微观结构。

• p. 55 •

表 2-3 密堆积非晶态聚合物结构的模拟[a]

聚合物	X^b	自由度	原子数[c]	立方元胞边长(Å)	微观结构数
PP	76	153	455	18.4	≫20
	200	401	1199	25.4	1
	608	1 217	3 647	36.8	1
PVC	76	153	455	17.8	10
	200	401	1 199	24.6	1
PC	35	109	485	18.4	13
	151	455	2 051	30.0	2
TMPC	35	109	485	20.2	12
TBPC	35	109	485	20.5	10

a 参见文中文献；b 聚合度；c 原子数(将甲基处理为准原子)。

2.3.2 结构预报

2.3.2.1 内聚能密度和溶度参数

内聚能 U_{coh} 仅与分子内相互作用有关。它可以通过一个由微观结构组成的系综中总的相互作用能量 $U_{tot,system}$ 与原始链总能量 U_{par} 之差估算出来。内聚能密度的平方根就是

Hildebrandt 溶度参数 δ(Van Krevelen 和 Hoftyzer,1976)。

• p. 56 •

$$U_{coh} = U_{par} - U_{tot,system}$$
$$\delta = \left(\frac{U_{coh}}{V}\right)^{1/2} \tag{2-9}$$

其中,V 是体系的摩尔体积。本体的结构在生成时所用的能量包括在有限范围内的 Lennard-Jones 势和库仑势。因此在 U_{bulk}值中没有大尺度的相互作用。为了校正这种势能截断带来的影响,人们用"末端校正"的方法(ΔU_{tails}),从而有 $U_{tot,system} = U_{bulk} - \Delta U_{tails}$ (Theodorou 和 Suter,1985a;Ludovice 和 Suter,1990)。该校正方法表示如下:

$$\Delta U_{tails} = 2\pi \sum_{i=1}^{N_{at}} N_i \sum_{j=1}^{N_{at}} \rho_j \left\{ \int_y^{\infty} g_{ij}(r)[U_{ij}^{LJ}(r) - U_{ij}^{NB}(r) + U_{ij}^{c}(r) - U_{ij}^{NBP}(r)]r^2 dr \right\}$$
$$y = \min(R_{1,ij}, R_{2,ij}) \tag{2-10}$$

其中,N_i 和 ρ_i 分别是周期性元胞中物质 i 的原子或准原子的数目和数密度。求和指标表示不同的原子种类,即有不同的 Lennard-Jones 参数和电荷的中心点。不同种类的原子对分布函数记为 $g_{ij}(r)$。应该指出的是末端校正计算不仅在对 U_{coh}的计算中有用,而且当我们需要用生成的微观结构来估算体系的力学性质时还要用到这种校正(Theodorou 和 Suter,1986)。

方程(2-10)中对从微观结构得到的原子对分布函数的数值积分是从下限到 R^* 进行的,R^*的值小于立方元胞对角线长 R_{sd}的一半。N_{at}表示原子种类数目。因为微观结构在生成时使用了周期边界条件,原子对分布函数在 r 大于 R_{sd}到 $r=\infty$时是不能计算的。实际处理时,对所有的 r 大于 R^* 的区域都假设 $g_{ij}(r)$为单位值,这部分的积分可以解析地求算。对所有元胞的原子对分布函数的考察结果表明,在超过 R_{sd}之后指定 $g_{ij}(r)$为单位值的近似是合理的。

在 $r>R_{sd}$时假设 $g_{ij}(r)=1$ 使得对所有 $r>R^*$ 的二重积分的核心函数消失;其不合理之处可能在于忽略了相距很远的电荷之间存在的微弱的相互作用。因此,要用重复单元的局部电中性来估计静电部分末端校正积分的上限(见下)。请注意,对所有的 $r>R^*$ 令 $g_{ij}(r)=1$相当于假设微观结构在立方元胞尺度上是完全非晶的。然而,库仑项的缓慢衰减可能会在大尺度时对总相互作用有一个相当可观的贡献。由于体系的总电荷为零,所以对某种固定电荷分布的库仑相互作用之和,在 r 较大时应按 $1/r^3$ 衰减(Maitland 等,1981)。如果体系是由偶极子组成,这些偶极子最初按玻尔兹曼分布,就像是处于平衡态(例如,液体中的分布),这时库仑相互作用之和按 $1/r^6$ 衰减(Maitland 等,1981),但是在玻璃态聚合物中其本体的高粘度使偶极子不能采取玻尔兹曼分布。

• p. 57 •

为了能够使用完全非晶假设来估算库仑相互作用能,我们假设在玻璃态聚合物中的偶极子的分布与液体中的相类似。假设各个带电原子是处于其周围随机分布的偶极子的包围之中,这些偶极子相对于电荷的取向遵循玻尔兹曼分布。(实际上,偶极子只有在温度高于 T_g 之后才可能自由取向,我们可以假设在 T_g 点玻璃化转变时它们的取向是被"冻结"的)。这样,就能够确定在 $r>R^*$ 时式(2-10)中二次积分的上限。这种对完全非晶模型的似液体近似项的表示为:

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{at}} N_i \sum_{j=1}^{N_{at}} \rho_j 4\pi \int_{R^*}^{\infty} g_{ij}(r) U_{ij}^{n}(r) r^2 \mathrm{d}r = \frac{-2\pi X \mu^2}{3kTV(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_R)^2(R^* - \kappa)} \sum_{i=1}^{N_{at}} N_i q_i^2 \quad (2\text{-}11)$$

其中，μ 为一个重复单元的有效偶极数(Boyd 和 Kesner，1980)。聚合度用 X 表示、R^* 表示的距离要小于或等于立方元胞对角线长度的一半，自此之后距离再增大时就要假设 $g_{ij}(r)=1$。温度用 T 表示，k 为玻尔兹曼常数，κ 由式(2-6)得到。

原始链的势能可以用无截断势能函数求出。

表 2-4 列举了 PP，PVC，PC，TMPC 和 TBPC 的内聚能密度和 Hildebrandt 溶度参数的计算结果。正如表中所示，所有的计算结果同实验结果或基团贡献方法的结果相比较，都有非常好的一致性。

表 2-4　一些非晶态高聚物的内聚能和 Hildebrandt 溶度参数的计算结果

聚合物	X(No.)[a]	U_{coh}(kcal/mol)	δ(J/ml)$^{1/2}$	δ_{exp}(J/ml)$^{1/2}$
无规 PP[b]	76(15)	174±20	14.2±0.8	16.8[c]
无规 PVC[b]	76(10)	239±61	17.0±2.2	20.7±1.5[d]
	200(1)	756±64	18.8±0.8	20.7±1.5[d]
PC[f]	17(13)	339±39	19.4±1.1	20.2±0.1[e,g]
	75(2)	1514±97	19.7±0.5	20.2±0.1[e,g]
TMPC[h]	17(12)	304±43	15.7±1.1	19
TBPC[i]	17(10)	445±68	23.0±3.2	21[i]

a X：聚合度，No.：微观结构数；b Theodorou 和 Suter(1985a)；c Van Krevelen 和 Hoftyzer 的实验结果(对 PP 来说可能是指其等规立构，这会使得等规立构比无规立构要多一些)；d Ludovice 和 Suter(1989)；e Brandrup 和 Immergut(1975)；f Gentile 等人(1989)；g Dr. G. Weymans，Bayer AG(1989)，通信；h Gentile 和 Suter(1992)；i 基团贡献计算方法(Van Krevelen 和 Hoftyzer，1976)。

2.3.2.2　聚合物的微观结构

单链的性质

• p.58 •

通过模拟我们能够对玻璃态聚合物松弛结构的局部相互作用情况作出细致的研究。对 PP，PVC 和 PC，可以很容易地得到其内旋转角的分布，并且能同 RIS 的结果相比较。PP 和 PVC 分别用的是 5 态和 3 态的 RIS 方案。模拟得到的结构同 RIS 的预报相比有着更多的 $\bar{g}$ 态。某些构象态的富集可能是由于链在生长过程中链段间的空间相互作用导致的，而需要说明的是在标准的 RIS 方案中这样的分子内相互作用是不存在的。

分子链的线性相关可以用键取向相关函数 S 来度量，S 的计算是根据沿原始分子链方向相隔一定数目化学键的两个链段(链段中点的连线)得到的

$$S = \frac{1}{2}(3 < \cos^2\theta > - 1) \quad (2\text{-}12)$$

式中 θ 是两条不同连线间的夹角。当将 S 作为两个给定连线 i，j 间所包含的骨架键数目的函数来计算时，我们将其记为 S_{ij}。一个关于 PVC 的例子由图 2-7 可见。函数值只有在 $|i-j|$ 非常小时才偏离零点很远，这表明沿分子链方向上并不存在取向相关性(Ludovice，

1989)；函数为正值表示键间连线呈现平行排列的趋势，而为负值表示连线呈现垂直排列的趋势。

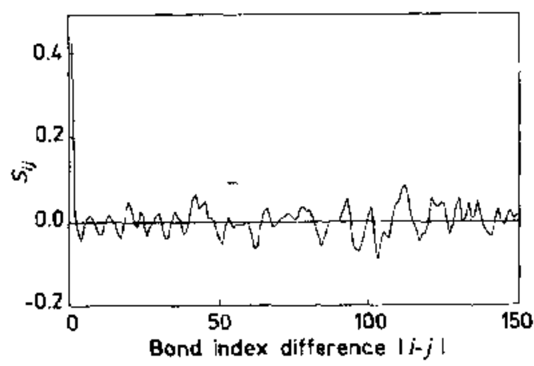


图 2-7 键取向相关函数。S_{ij}为一个聚氯乙烯微观结构不同键序的函数($X=200$;立方元胞边长=26.64 Å)

玻璃态高聚物本体的结构

在小于周期元胞约一半的尺度上可以通过分析链聚集结构而得到结构的排列次序。这里，尽管一些较大的元胞中只包括很少的几个结构，由于我们所感兴趣的相关问题是建立在相互作用对数目基础上的，因此不同大小的立方元胞可以放在一起进行考察。例如，在边长为 24.64 Å ($X=200$)的元胞中的 1 个 PVC 微观结构中的相互作用对数目，是在边长为 17.84 Å ($X=76$)的元胞中的 10 个 PVC 微观结构中相互作用对数目的 69%。因此可以用很少的几个大的立方元胞来检验计算的收敛性；如果两个不同大小元胞的计算结果给出不同的空间相关性，则表示对体系进行无偏模拟所需要的尺寸还未达到(Ludovice 和 Suter，1990)。聚合物本体的结构可以通过键取向相关函数 $S(r)$和原子对分布函数 $g(r)$来描述。

键取向相关函数

• p. 59 •

前面一节所讨论的键取向相关函数也可以用来定量描述单链以及同一条链的不同镜像中相距 r 的两个键的取向问题；距离 r 可以由这两个键中点的连线来度量。$S(r)$表示一定空间距离上的取向相关程度。分子内的有关因素对 $S(r)$的贡献是尤为令人感兴趣的，其中每两条连线分别是分子链不同镜像的一部分。图 2-8 给出了 PP 和 PVC 的 $S_{inter}(r)$值(Theodorou 和 Suter，1985b；Ludovice 和 Suter，1990)。可见，两种 PVC 体系大约在 4.3 Å 附近都存在很强的正相关，而 PP 在这个距离上呈现出负相关，这要归结于在玻璃态密度下分子链的自避。因此，这表明在 PVC 中分子链有平行排列的趋势。结果表明，非晶态聚合物[在 $r\geqslant 7$ Å 时，$S_{inter}(r)\approx 0$]，尽管其空间立体化学顺序是不

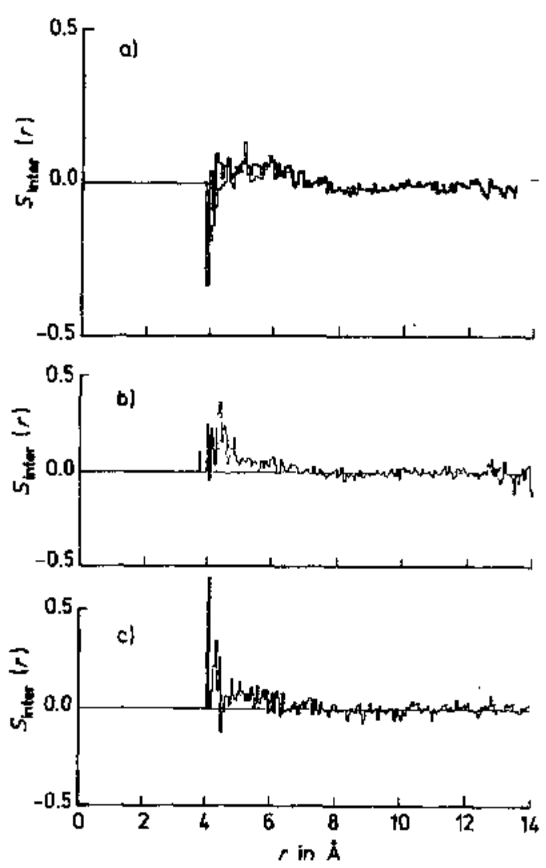


图 2-8 分子内键取向相关函数 $S_{inter}(r)$随径向距离的变化情况 (a) PP($X=76$)，(b) PVC($X=76$；立方元胞边长=17.84 Å)，(c) PVC($X=200$；立方元胞边长=26.64 Å)

规则的，但还是能够形成局部有序的精细结构。两种不同大小 PVC 格子模拟结果的显著差别表明空间相关性是与体系的尺寸有关系的。"非晶态"的无规 PVC 中的结构排列的大致趋势也可以由此得到(Ludovice 和 Suter，1990)。

· p. 60 ·

在 PC 中，一个令人感兴趣的相关问题是碳酸酯官能团的相互排列情况(即羰基 C＝O 的键取向函数)(Hutnik 等，1991a)。同样，还是用两种不同尺寸的元胞来进行研究；得到的羰基键取向分布函数由图 2-9 给出。在 PC 内，相距约为 3 Å 的两个羰基趋于平行或反平行排列。两种不同尺寸的体系得到的模拟结果之间并没有明显的差别，这表明体系的结构在小尺寸的立方元胞中已达到稳定状态。

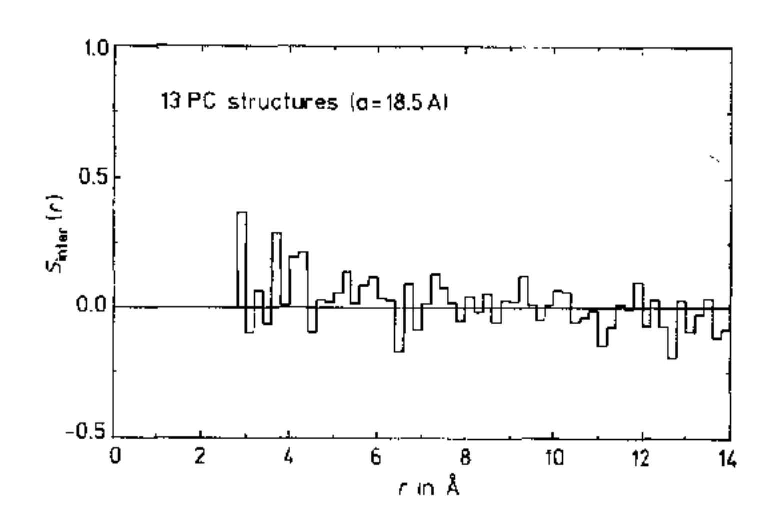


图 2-9　PC(X =35)中羰基键取向相关函数随径向距离的变化

原子对分布函数

对聚合物本体结构更为深刻的认识可以通过研究第 i 和 j 类原子的原子对分布函数 $g_{ij}(r)$ 来实现。该函数可以定义为在间距$[r, r+dr]$内 i 原子和 j 原子的质心存在的概率。它计算的只是间距与体系自由度有关的原子对的分布关系。在原子对分布函数中与构象无关的部分表现为分布图像中的"Dirac 峰"。$g_{ij}(r)$本身也可以分为分子内和分子间两部分。并且它总是能够反映出典型的"非晶态"行为。有趣的是，尽管 PVC(Ludovice 和 Suter，1990)和 PP(Theodorou 和 Suter，1985)内部分子链的排列存在很大的差别(见上文)，但是，二者整体的以及分子间的原子对分布函数之间并无显著的不同。这种相似性表明，聚合物的"结构"在很大程度上是由高分子链的相互排斥作用决定的，而与极性相互作用的关系不大。

对 PC 体系，人们也计算了其原子对分布函数。同 PP 相比，其绝大多数相关也都反映的是非晶态的特征，但有些相关的确反映出了分子内的有序排列(Hutnik 等，1991a)。特别是，通过相关函数可以反映出来，不是分子内的"氢键"相互作用，而是碳酸酯基团原子的 $g_{ij}(r)$中的分子内部分在某种程度上的相关性，可能是决定聚碳酸酯结构的主要因素，并导致所观察到的碳酸酯基的平行排列结构。

模拟与实验的对比

光散射是用来研究固体结构的最为直接的实验技术，一般包括有 X 射线散射和中子散射。对本文所给出的结构，可以用光散射的方法来得到其散射行为。

在光散射实验中，散射强度 $I(Q)$ 与结构因子 $S(Q)$ 有关，二者做为散射矢量 Q[等于 $(4\pi\sin\theta)/\lambda$，其中 θ 为散射角，λ 是入射光的波长]的函数，其关系为(Wagner，1978)

$$I(Q) = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 + \langle f \rangle^2 S(Q) \tag{2-13}$$

式中，$\langle f^2 \rangle$ 和 $\langle f \rangle$ 是体系中所有散射点的散射强度 $f_i(Q)$ 的平均值，与具体的结构无关。散射强度和结构因子是 Q 的函数，这表明散射是完全弹性的。结构因子 $S(Q)$ 中包含了有关材料结构的全部信息以及材料内部热运动产生的效应。考虑到静态模型的缺陷，为了能够恰当地表示出动态项，Ludovice 和 Suter(1990)将热运动处理成球对称的高斯分布形式，于是有(Wagner，1978)

$$S(Q) = \sum_{i=1}^{N_i} N_i \sum_{j=1}^{N_j} N_i N_j f_i(Q) f_j(Q) \frac{I_{ij}(Q)\exp(Q^2\Delta^2)}{\left[\sum_{i=1}^{N_i} N_i f_i(Q)\right]^2} \tag{2-14}$$

• p. 61 •

式中，N_i 是第 i 种原子的数目，Δ 是原子热运动均方位移的平方根(Debye-Waller 因子)(Azaroff 等，1974)，$I_{ij}(Q)$ 是分部插值函数

$$I_{ij}(Q) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r^2 (g_{ij} - 1) \frac{\sin(rQ)}{rQ} \mathrm{d}r \tag{2-15}$$

式中，ρ_0 是原子的数密度，$g_{ij}(r)$ 是原子对分布函数，其中包括了与构象因素无关部分的贡献。有机分子的 Δ 值通常在 0.3～0.4 Å 之间(Vainshtein，1966)；本文中使用的是 0.4 Å。插值函数可以根据 $S(Q)$ 和 $I(Q)$ 估算出来。

图 2-10 给出的是应用以上方法对 PC 中子散射的模拟结果，并将模拟的结果同 Červinka 等人得到的实验结果加以比较。模拟体系是由 13 个 PC 结构组成的系综，其周期立方元胞的边长等于 18.5 Å (Hutnik 等，1991a)。图中的散射强度为任意单位。从图中

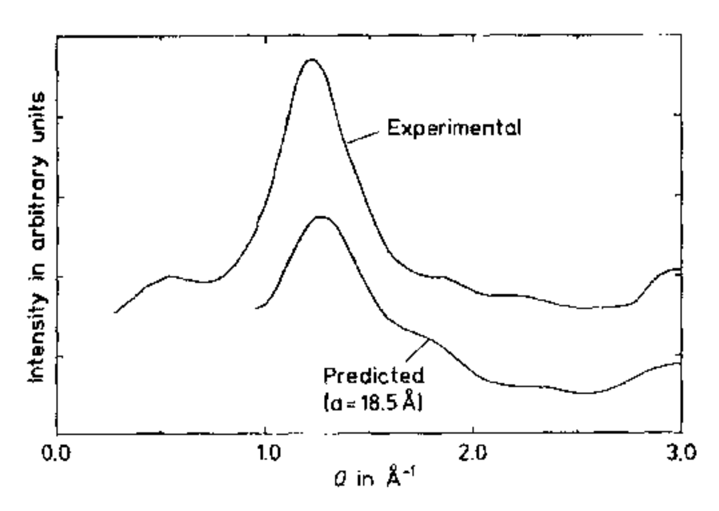


图 2-10　PC 中子散射行为的实验和模拟结果的对比

可见，两种实验的结果相当一致，但是这些简单的估算同实验相比，还总是有一定的误差。产生误差的原因目前正在研究中。

其它结构特性

通过对分子链空间堆积情况的模拟，可以得到关于结构堆积均匀程度的定量信息。模拟结果表明，在 PC 中有分子链的堆积有着很大程度的不均匀性，这表现在其本体结构中含有特征尺寸(直径)在 3～5 Å 的"空体积"。有关空体积的更为详尽的分析是由 Arizzi 等给出的(1990)。他们分析聚合物结构内部的空体积是为了研究玻璃态聚合物内部的分子扩散。其结果证实了在 PP 和 PC 中的确存在大量的未被原子占据的空间，但这两个体系中"空体积"的分布大不相同。

2.3.3 用准静态近似方法预报材料的性质

·p.62·

如果一个分子过程发生的时间小于分子内局部振动的时间量级(即 $\tau <$ ca. 10^{-10}s)，那么在原子水平上重建分子运动过程的模拟方法就不适用了。这时可以用一种有效的近似处理方法来取代静态方法。这种方法与静态方法不同，它使用的也是前面用过的完全松弛结构(在特定密度下的"零点温度"结构)。这些"完全松弛"的体系对其中个别自由度的微小变化非常敏感，这些变化会导致其它所有自由度连续地变化，以维持结构处于最低能态，这种过程"驱动"体系的能量从势能的"谷底"向鞍点移动；这个过程是静态的、可逆的，其可逆性使得体系在构型空间中可以沿其移动的途径原路返回。在这些过程中，势能的变化约等于动态体系在发生受自由度驱使的同样变化中其势能变化的平均结果。如果体系的进程在一个方向上足够远，在达到鞍点后，体系的结构将发生变化(耗散)，其势能曲线很快地下降，因此，可以将鞍点视为体系的"激发态"，激发态与初始平衡态之间的能差就是所研究过程的活化能。最后，可以由活化能估算出跃迁速率，从而得到初始态和激发态结构的配分函数。我们将这种通过模拟各种物理过程导致体系细致结构的变化来获得信息的方法称为准静态方法，下面给出该方法的一些应用实例。

2.3.3.1 聚碳酸酯中的局部分子过程

Hutnik 等(1989)应用了 PC 的微观结构来研究在玻璃态密度下苯环的局部动态过程。根据实验结果(Jones 等，1983；Schaefer 等，1984；Schmidt 等，1985；Roy 等，1986；Bayer AG，1989)，在 PC 中苯环的运动方式包括在其平均位置附近的摆动以及"环翻转"过程，在第二种情况中有一些苯环在较短的时间内会发生大约 180°的翻转。研究这些过程将是本节模拟计算的中心任务。

"环翻转"的能垒包括来自于分子内和分子间作用力两个方面的贡献。用量子力学计算方法可以确定分子间作用力对活化能的贡献，但是在玻璃态密度下，分子内作用力对活化能的贡献很大并且是控制苯环翻转能垒的主要因素(Hutnik 等，1989)。在玻璃化转变温度以下发生在 PC 中的这些动态过程的频率范围在 10^{8}s^{-1}数量级，这表明应用准静态方法是合理的。

我们从松弛的静态结构开始来计算苯环翻转的能垒。之后，将一个苯环逐步进行旋

转，并在某一个旋转角下对整个静态结构进行松弛。记录下新的松弛结构(有一个苯环“固定”)和“完全松弛”结构之间的能差。重复以上过程直到苯环旋转至实验测量值。在统计样本容量足够大的前提下，对微观结构中所有的苯环都按如上方式处理。本文中我们使用的是聚合度为35(17个重复单元，立方元胞边长等于18.5Å)的微观结构。

· p. 63 ·

我们可以对聚碳酸酯中苯环相对于结构的翻转过程进行以下考察：一般来说，在能垒之前的“爬升”过程中体系所发生的变化都是可逆的；而在越过能垒后体系所发生的变化都是不可逆的；这种行为对应于过渡态理论中从鞍点构型开始的无约束松弛(Hutnik 等，1989)。并且，在考察整个结构时，我们可以发现链构象已经发生了极大的改变，这种改变包括了分子链的各个部分，其范围可达微观结构的周期边界，这表明环翻转导致的链构象变化在尺度上已超出了所限定的范围。

通过计算34个苯环翻转得到的翻转平均活化能为10.4±6.0kcal/mol。这同固体核磁共振(NMR)实验的测量结果吻合很好——质子自旋晶格弛豫实验的结果为12kcal/mol(Jones 等，1983)；^{13}C偶极旋转自旋共振实验的结果为11kcal/mol(Schaefer 等，1984)和12kcal/mol(Roy 等，1986)；氘代NMR实验的结果为9.1kcal/mol(Schmidt 等，1985)。[有趣的是，在大约－100℃时，“β-过程”表观活化能的动态-力学谱测量结果也为12kcal/mol(Bayer AG，1989)。]模拟结果还得到了其它更为深入的实验结果的证实，例如，苯环摆动的频率以及苯环翻转轴的变化等(Hutnik 等，1991b)。

通过进行与上面相类似的模拟，可以确定碳酸酯基的变化情况。Hutnik 等(1991b)用相同的方法模拟了24个碳酸酯基的行为，并得到其翻转的活化能为9.9±5.5kcal/mol。这同9kcal/mol的介电松弛实验的测量结果相一致(Bayer AG，1989)。

2.3.3.2 玻璃态聚合物中小分子的扩散过程

空体积的分析

Arizzi 等(1990)在阐明气体分子在玻璃态聚合物中的扩散和吸附现象时，首先对聚合物内部原子间的空体积进行了分析。其分析的出发点是在由硬球原子组成的静态非晶聚合物链体系内部，含有可以容纳硬球“客体”的自由空间的总数。这里，各个原子的空间坐标已知。当给定一个固定尺寸的球形扩散分子，就需要确定组成高分子链的各个原子周围可容纳客体的空体积，以及这些空体积在整个体系中的分布情况。

· p. 64 ·

首先，我们要用到Delaunay网格(Dirichlet，1850)。Delaunay网格同Voronoi网格一起将整个空间充满，其定义是最邻近的Voronoi四面体上所有共面原子连接而成的四面体网络，其主要特性是能确保样本体积内的“空隙”(未被分子链占据的区域)可以唯一确定。可以使用Tanemura 等(1983)的高效算法来生成Voronoi网格，之后再通过连接Voronoi网格的共面原子来生成所需的Delaunay网格。每个四面体内可以发生吸附和扩散的有效体积等于四面体的体积减去每个四面体顶角被聚合物的原子占据的体积。扩散分子(“客体”)按其尺寸大小可以在静态玻璃结构的某些区域内的四面体之间运动(四面体未被占据的表面足以容许扩散分子通过)，然而，在这些区域之外，聚合物原子的紧密堆积将导致

小分子的扩散不能发生。这样，我们可以定义一个“簇”(cluster)：是聚合物结构的一部分，其中一定尺寸的扩散分子可以从一个四面体向相邻的四面体运动。显然，在一定的结构内部，对小尺寸的扩散分子来说，簇的尺寸较大，或者数量较多，或者这两方面的因素都会存在。通过对簇的分析，我们能对结构内部扩散客体的容许空间有一些简单的定性了解和直观认识，还能对扩散过程有一些简单的了解(可以认为扩散分子向簇内的运动是活化能远远低于它向簇外运动的一个过程)。

图 2-11 给出了由 10 个 PC 结构(立方元胞边长为 18.5 Å)平均得到的对 He，O_2 和 N_2 的空体积分布情况(Arizzi 等，1992)

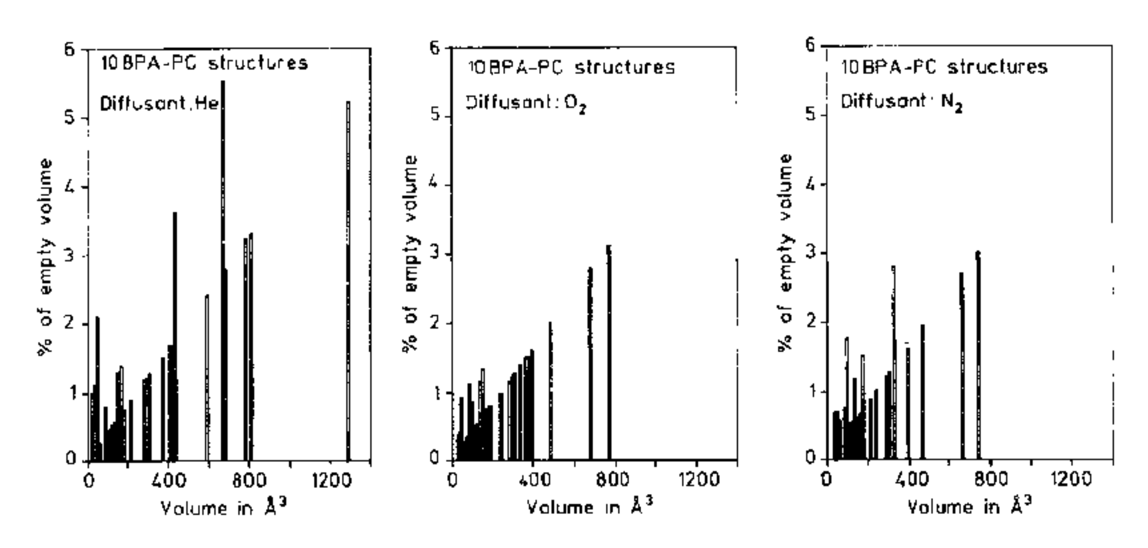


图 2-11　10 个 PC($X=35$)微观结构中对 He，O_2 和 N_2 的空体积分布

模拟扩散过程

Lancon 等(1985)曾给出了对非晶态金属中扩散过程的模拟方法，根据他们的方法，我们可以使用聚合物的静态微观结构，依照激发态理论近似地模拟出在玻璃态聚合物内部小分子的扩散系数。在 Delaunay 四面体内部的扩散分子处于能量优先态(基态)，扩散分子从该四面体“跃迁”到相邻四面体内部时要经历一个活化过程。扩散分子从一个局部能量最低态跃迁到另一个局部能量最低态需要克服一定的能垒，这样的能垒可以根据前面介绍过的简单力场技术估算出来。这里要用到 Monte Carlo 模拟方法，其中的随机变量是无规行走方向(是能垒的函数)和在某一个局部最低能量状态的驻留时间，不同的气体/聚合物体系都可以进行这种模拟。

根据随机过程理论(Chandresekar，1943)，在三维情况下：

$$D = \lim_{t\to\infty}\langle r^2\rangle/(6t) \tag{2-16}$$

· p. 65 ·

这里，r^2 是扩散分子在 t 时刻的平方位移，D 是扩散系数。假设在 t 时刻扩散分子处于四面体 i 中，则它在 $t+dt$ 时刻跃迁到四面体 j 中的概率为 $\omega_{ij}dt$，其中的 ω_{ij}是从位置 i 到位置 j 的跃迁频率，根据激发态理论其数学表示为

$$\omega_{ij} = \nu_0\exp\{-(E_i - E_{ij})/kT\} \tag{2-17}$$

其中，ν_0 对应于没有势垒情况下的跃迁频率，可以由第一定律推算出来，而 E_{ij}和 E_i 分别是扩散分子处于四面体 i 和 j 的界面（入口）以及四面体 i 内部时的能量。对它们的计算可依据前面讨论过的计算非键原子间相互作用的方法。扩散分子在四面体 i 内的驻留时间是一个呈指数形式分布的随机变量（即 $\tau=\tau_i \ln x$，x 是归一化的，其取值范围在[0，1]，$\tau_i=1/\sum_j \omega_{ij}$是扩散分子在四面体 i 内平均驻留时间）。向任意相邻的四面体跃迁的频率及其相应的概率都与时间无关，并且驻留时间的分布与将被访问到的四面体无关，即整个过程由两个随机过程组成，这两个过程在空间和时间上都是相互独立的。

以上方法目前已用来精确预报 O_2和 N_2在 PC 中的渗透选择性以及扩散常数（Arizzi，1990）。

2.3.3.3　力学性质

可以通过对静态微观结构进行“应变”和“松弛”的模拟实验来实现对聚合物力学响应的模拟（例如，聚合物的构象转变）。在这样的处理中，应变表现为空间周期连续条件规则的变化。在此基础上，我们可以对材料进行无限小和有限塑性形变的模拟，后者能使我们对材料的塑性行为进行研究，而前者的模拟结果可用来同真实材料的弹性形变行为相比较。

上述用以预报聚合物材料力学性质的方法，其应用并不广泛，研究对象也仅限于晶态聚合物。这是由于晶态聚合物内部非常好的周期性结构常使问题得以简化。在早期对聚乙烯晶体的统计力学处理中，Pastine（1968）给出了一个同实验吻合得很好的 P-V-T 状态方程。之后，Tashiro 等（1977b，1978）又得到了大量晶态聚合物的弹性常数。

迄今为止，在理论上确定非晶态聚合物力学性质的近似方法本质上还都是表象的方法，或者是“基团贡献方法”。Haward 和 MacCallum（1971）提出了在玻璃态聚合物的绝热压缩过程中，分子间作用力是起决定性的因素。在他们的计算中，势能项是以 Lennard-Jones 函数表示的，其结果表明，绝热压缩系数是 V/V_0的函数，这里 V 是形变状态下材料的摩尔体积，V_0是相同温度下势能相对于体积变化很小时材料的摩尔体积（Theodorou，1985）。计算的相关结果同实验吻合很好，这表明分子间作用力的确是同材料的“弹性”力学性质相关的一个参量。

•p. 66•

Van Krevelen 和 Hoftyzer（1976）提出了用 Schuyler 相关方法，从摩尔体积 V 和 Rao 函数或摩尔声速 $\bar{u}_{Rao}$出发，来估算非晶态聚合物的压缩系数。他们（Van Krevelen 和 Hoftyzer，1976）用基团贡献方法估算出了 V 和 $\bar{u}_{Rao}$，并由此得到了材料的压缩系数。而且，一旦有了适当的泊松比的估算结果，还可以计算材料的杨氏模量 E 和剪切模量 G。然而，这样的相关处理方法在很多情况下得到的结果都是不准确的。

Yannas（1975）、Yannas 和 Luise（1982，1983，1991）通过在分子水平上考察由于力学形变导致的玻璃态聚合物内发生的形变，提出了一种更为合理的计算方法。在假设链段的形变是由于分子链骨架键的旋转，而不是由于键长或者键角的变化而导致的前提下，Yannas 用了一个术语“链节（strophon）”，来定义一个由三个相连的虚键组成的最小的链段单位，其末端矩在受力过程中发生改变。用这样的一个简单的链节模型，就可以估算出

在本体中单键发生旋转时，为了克服分子内和分子间能垒所需要的作用力。根据这两种作用力对克服能垒的贡献的大小，即可区分出在链节形变过程中哪一种作用力更为重要。结果表明，无论是对乙烯基链还是对非乙烯基链，分子内的和分子间的作用力几乎起着同样重要的作用(Luise 和 Yannas，1990)。Yannas 及其合作者从聚合物重复单元出发，对众多聚合物的形变过程进行了模拟计算。他们精确地给出一个无量纲参数，即“锁定因子”(locking factor)，它等于 r/a_0，这里 r 是某个特定虚键绕分子链骨架键(链节的瞬时臂)旋转所形成圆周的半径，a_0是相邻分子链中按 Lennard-Jones 势相互作用的两个链节的范德瓦尔斯距离。通过计算锁定因子可以得到不同的形变机理。他们发现，具有较大的 r/a_0值的体系在受力过程中应力的转移路径发生在分子间。他们还提出，聚合物的屈服和玻璃化转变在 T_g 时链节间距 $a(T_g)$ 都要经历一个临界值 a_0，其值约等于零。屈服和玻璃化转变都发生在“等效膨胀临界点”，这可以通过将玻璃态聚合物加热到 T_g 温度以上，或对材料施加超过其临界值的应力 σ_y 来实现。这样的处理方法同实验测量相比，二者的结果是较为相符的。

除此之外，链节力学还可以用来确定聚合物的脆性断裂或屈服是否依赖于构象势垒和分子间作用力(F_{conf}和 F_{inter})。非晶态的乙烯基聚合物在 $F_{inter}<F_{conf}$时将发生屈服。而在 $F_{inter}>F_{conf}$时将发生脆性断裂。由一些聚合物(如聚氧化二乙烯苯和双酚 A 聚碳酸酯)在 T_g 附近屈服和脆性断裂之间的转变情况，可以估算出最邻近的两个链节间的临界分子间作用力 F_{inter}的大小(7 000kCal/mol Å，对脆性断裂可以认为是一个普适量)。

•p. 67•

在对聚合物形变过程的研究方法中，从原子水平上详细描述其微观结构变化情况的方法还很少。对晶态聚合物，Rutledge 和 Suter(1991)给出了聚-对二乙烯苯-对苯二甲胺纤维的弹性形变机理。最先在原子水平上处理玻璃态密度下的非晶聚合物的工作是基于 Maeda 和 Takeuchi(1981)以及 Srolovitz 等(1983)对非晶金属的研究。其中包括 Theodorou 和 Suter(1986)对聚丙烯的研究，以及 Hutnik 等(1991c)对双酚 A 型聚碳酸酯的研究。这些工作均局限于无限小形变。在原子水平上对非晶态聚合物内部的有限(塑性)形变进行细致模拟的最初工作是由 Mott 等(1990)做出的。

无限小形变

材料在发生无限小形变时，其结构只按微观可逆的方式变化(形变)。在进行模拟时不需要考虑时间因素，这是由于所模拟的力学荷重发生的无限缓慢(准静态)。Theodorou 和 Suter(1986)最先用这种方法处理了无规聚丙烯体系，他们的处理包括热力学和统计力学分析，其中忽略了熵的影响，并且还证明了可以用静态结构的总势能代替体系的内能。他们对形变过程的模拟按照如下步骤进行：

(1)模拟的出发点是一个静态结构系综，该系综已经过完全优化并处于细致力学平衡态；

(2)选择形变的类型并产生一个很小的形变$|\epsilon|\ll 1$(ϵ 是应变)；

(3)修正连续矢量使之与产生的形变相对应；

(4)将发生形变后的结构按照细致力学平衡原则重新进行优化——该优化类似于生成静态微观结构时的优化过程；

(5)改变 ϵ 值并重复以上步骤来研究不同程度下的形变。用发生了形变的结构松弛后的势能(校正了由于势能函数尾部截断而导致的误差)和结构的体积变化,可以确定大多数的弹性常数,并由此能够得到全部的模量(如抗张、剪切和本体模量以及泊松比)。

Theodorou 和 Suter(1986)将以上介绍的方法称为能量近似方法。另外,通过求解各个结构中全部原子和键的力和力矩的细致平衡方程,还可以确定静态结构的弹性行为。根据这种所谓的力近似方法,通过直接计算我们可以得到所有状态下(应力和应变)的内应变张量 σ。概括地说,该方法能够得到有关形变过程更为详尽的信息,以及同上述方法一样的弹性常数和其它常数的结果。通过对聚合度为76的无规聚丙烯的模拟,结果表明模拟和实验的结果有着很好的一致性。此外,通过研究形变后的结构,人们发现发生在玻璃态高聚物中的形变导致所有高分子链段发生了大约10个键长的位移。

Huntik 等(1991c)对聚碳酸酯体系也做了类似的处理。他们得到的体系的弹性常数也与实验预报基本相符。

有限(塑性)形变

·p. 68·

玻璃态高聚物材料的形变在超过一定程度后,我们会发现体系的性质很快会发生许多的不可逆变化,即会观察到所谓的“塑性过程”。Mott 等(1989,1990)曾用无规聚丙烯的微观结构成功地研究了其塑性形变过程。

对有限形变的模拟仍是从已经优化了的微观结构开始,并对周期立方元胞施加一个应变。之后对结构重新进行优化(同上述无限小应变模拟中所进行的优化一样),使本体高分子链产生新的构象。重复以上过程,就可以在无限小的应变率下(准静态近似)实现对较大尺度形变的模拟。在形变过程中,尤其是在塑性形变过程中高聚物本体中原子是如何运动的,可以通过确定各个原子的应力张量及其 Voronoi 多面体的变化情况来进行跟踪(Tenemura 等,1983)。

为了研究在塑性形变过程中原子重排的动力学,人们引入了“原子应变”的概念(Mott 等,1990)。从宏观连续介质的角度来看,可以将应变定义为一段无限小线段的长度变化,它是在形变体中位置坐标的函数。然而,从原子水平上看,对应变来说只有原子相对位置的变化才是重要的。将 Voronoi 四面体上所有共面原子相连接,会形成由所谓的 Delaunay 四面体组成的网格,其间的空隙(未被分子链占据的区域)便可唯一确定。

四面体的位移梯度可以通过在形变时原子位置的改变而直接确定。一个四面体的位移梯度由其四个顶角原子共享,梯度对其中每个原子的贡献要根据这四个顶点分属的四个 Voronoi 四面体的体积来按比例确定。这样,每个顶角原子的位移梯度就是 Delaunay 四面体位移梯度的体积平均,而原子应变则是原子的位移梯度减去刚体转动部分。

图2-12给出了聚合度为76(立方元胞边长等于18.15Å)的无规聚丙烯的一个微观结构的应力-应变曲线。对单原子应变的研究结果表明,对绝大多数形变阶段来说几乎不存在局部额外的应变。然而,在某些形变阶段,形变会导致整个结构极大程度地重排。这些变化与图2-12中曲线快速“下降”的尖峰(标记为 a~g)相对应。再由此图所示,如果在某个尖峰之前使形变反向进行,结构会“弹性地”恢复。如果在某一个尖峰出现之后再使形变反向进行,应力的变化不能再恢复。这些特殊的过程对应着在形变过程中体系应变储能的释

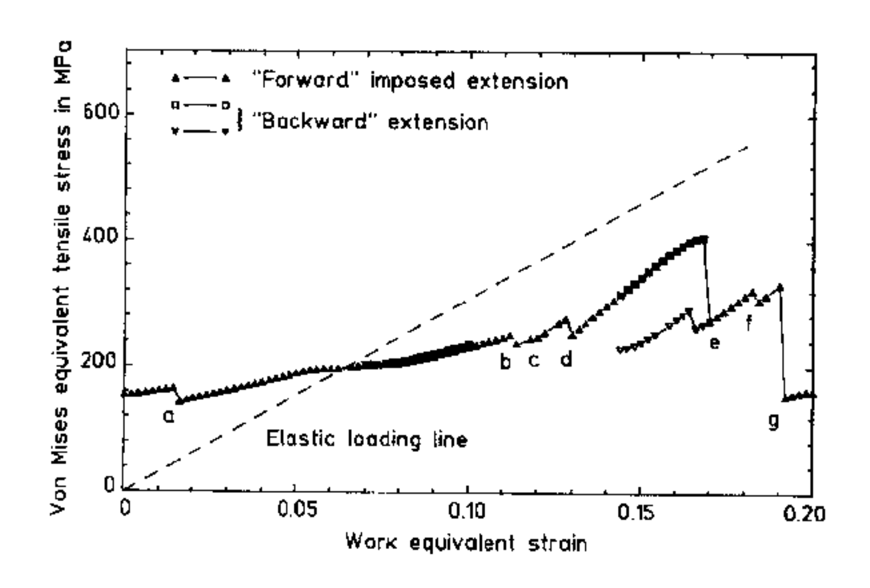


图2-12 1个PP构型($X=76$)的"塑性形变"过程的应力-应变曲线
(应变沿y轴方向,在形变过程中体积不变)

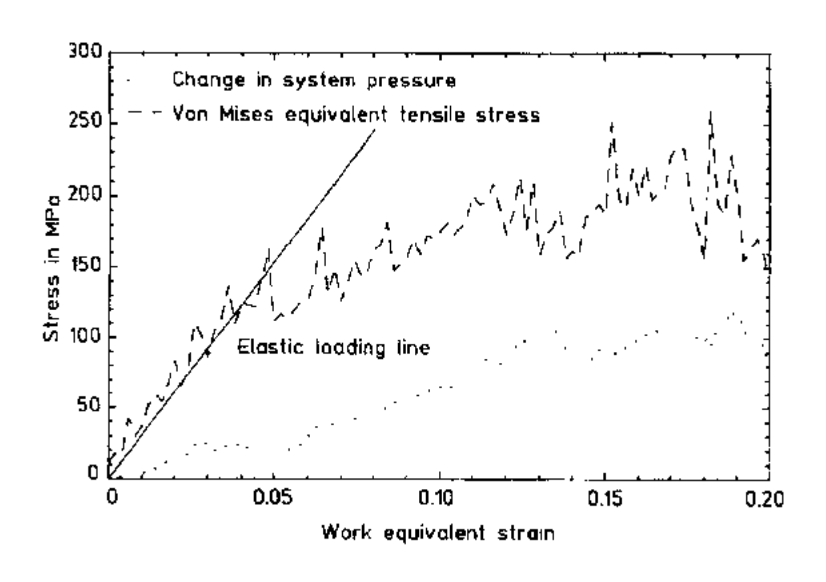


图2-13 9个PP($X=76$,恒容形变)形变过程的平均应力-应变曲线

放。通过对某些结构的形变过程的观察,人们发现聚合物构象的变化是极其复杂多样的,并且其变化的范围可达到(甚至超过)周期立方元胞的尺寸。

•p. 69•

我们可以用多个结构来较为精确地确定应力-应变关系。图2-13给出的是对九种结构的模拟结果。从中可见,平均von Mises抗张应力曲线与弹性模量曲线在应变达到大约为总应变的5%(表观屈服点)之前,二者基本上是一致的。另外,由于模拟是在恒容条件下进行的,这导致在结构的内部会形成一定的压力(静水压)。

2.4 原子水平的细致模拟方法——动态行为的模拟

对多链稠密体系，模拟其动态行为的主要困难在于体系达到平衡态的过程非常缓慢，并且其内部运动的特征频率在很大程度上超出了一般的分子动态方法所能研究的范围。这使得试图在分子水平上研究结构问题的模拟方法尤为难以进行。然而，我们通过以上的模拟方法还是能够得到一定的信息。例如，按照上述方法生成的松弛静态结构可以做为今后模拟的出发点。并且，生成玻璃态密度下静态结构的方法还能用来生成温度高于 T_g 的聚合物本体的静态结构。下面我们将讨论最近发展起来的两种约束 MD 技术，二者进行模拟的出发点都是已经在原子水平上进行过优化的静态松弛结构。

•p. 70•

2.4.1 笛卡尔坐标系下的约束分子动态法

使用约束 MD 方法的目的是为了排除高频运动模式(即与键长、键角振动相关的部分，可参见上文)。由于运动的原子本身不具有约束性，因此在笛卡尔坐标系下的 MD 模拟，要在体系动态过程中的每一步求解一些人为规定的约束方程。Ryckaert 等(1977)使用的是 Lagrange 乘子。它表示的是为满足约束条件所需施加的有效作用力。要精确求解约束方程可以通过在各点对约束矩阵求逆的方法来进行(Orban 和 Rychaert，1980)。Sylvester 等(1989a，1989b)使用了该方法，并结合稀疏矩阵技术在高速矢量和并行计算机上做了计算。他们研究的对象是无规聚丙烯体系，该体系处于一个周期连续性的立方元胞中，聚合度为76。

Sylvester 等人的分子动态模拟是在常温常压(应力)下进行的。并且假定玻璃态聚合物是处于相空间中的一个特定区域，其静态结构的能量为最低。因此，要根据静态结构的总动能，按照能量均分定理来定义温度。当周期连续条件不变时，对体系可以进行恒容、绝热模拟。温度的控制是根据 Nosé(1984)的近似方法，其中用一个可以调节的外力来控制原子的运动速度以保持所有原子的动量恒定。还有一种常用的分子动态方法是用周期立方元胞的“有效质量”来表示动能项的。这种方法最初是由 Andersen(1980)发展起来，用来研究立方体体系，之后 Parrinello 和 Rahman(1980，1981)又将其推广到了平行六面体体系的研究中。Sylvester 等人(1989a)也曾经使用过该方法。

Sylvester 等人所用的静态微观结构同本章前面介绍过的(刚性键长和键角)有所不同。其体系的密度对应于温度在393K 以上和233K 以下($T_g=253$K)。键长和键角的变化对能量的贡献用谐性势处理，结构还是需要进行静态优化(所用力场还需进行调整)。模拟是从已弛豫的聚合物结构(“OK”)开始，通过进行10～15ps 的恒容绝热模拟，使高分子链达到指定温度下的热平衡状态。其间有时需要重新标度原子的速度以便使温度(数值模拟有可能导致温度的漂移)达到指定值。之后，再进行15～20ps 的恒容模拟，最后进行70ps 的等压-绝热模拟。在模拟中，相空间中原子的运动轨迹每隔20ps 做一次分析。

对微观结构进行的分析是通过考察 Voronoi 多面体来进行的(Tanemura 等，1983；Mott 等，1989)，即将所有属于相同链段[如聚丙烯中的 CH_2(“非手性”)和 $CHCH_3$(“手性”)]的原子构成的多面体进行统计。然后计算出每种类型链段的多面体集合的体积分

布。图2-14和图2-15给出了模拟得到的在 T_g 上、下两个温度下的非手性和手性链段的Voronoi多面体的分布。这两个温度下的分布有一个相同点，即最大体积的链段都趋于同体积超过平均体积的链段相关联。然而，随着温度的升高多面体集合的数目减少。这些结果同Deng等人(1989)的发现相类似，他们曾对二维的玻璃体系进行过计算，并且发现在温度低于 T_g 时，那些代表过剩"自由体积"的原子趋于聚集在两个明显的区域内。从图中还能看出，手性基团的Voronoi体积一般小于其范德瓦尔斯体积，而非手性基团的Voronoi体积一般要大于其范德瓦尔斯体积。这表明非手性基团更容易运动，而且高分子骨架大尺度运动的主要障碍似乎来自于手性基团。

·p. 71·

正如所预计的，链段运动能力随着温度的升高提高了几个数量级。

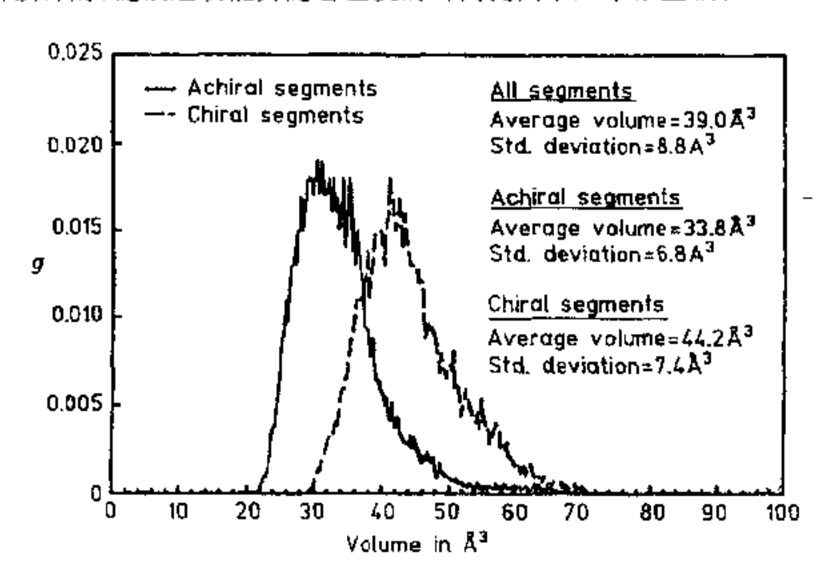


图2-14 233K下PP($X=76$)的链段体积分布 g

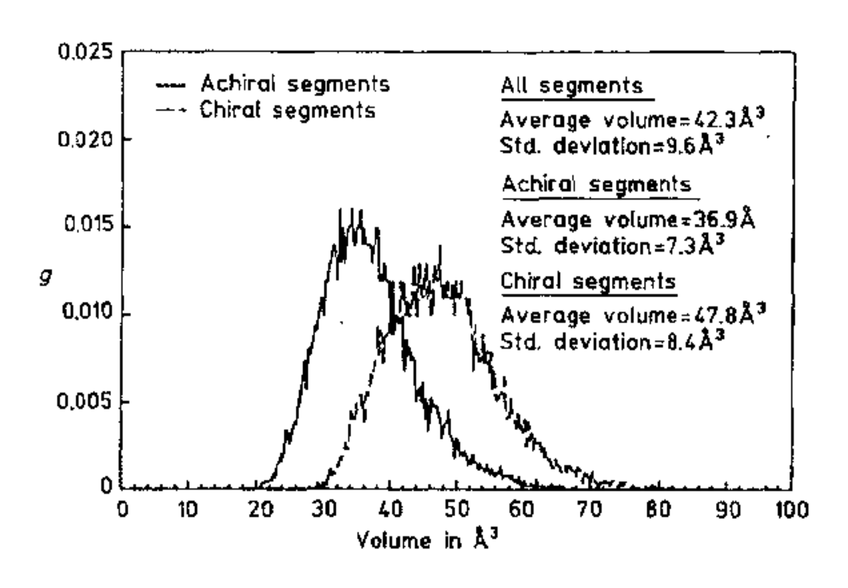


图2-15 393K下PP($X=76$)的链段体积分布 g

·p. 72·

根据以上分析方法,我们可以得到关于结构的大量信息。然而,即便是使用高速计算机,其模拟时间范围也仅能达到10^{-9}s 的量级,转化成频率大约是$10^{10}s^{-1}$。

2.4.2 广义坐标系中的约束分子动态法

在上文涉及的约束方法中应用的是孤立体系。原则上,可以将运动方程置于只包括相关的内部自由度的广义坐标系中来研究。对某种键长和键角变化受约束的高分子来说,其内部自由度仅仅包括沿分子链的旋转角,以及所有的取向角(Ludovice,1989)。以内部自由度做为变量的处理方法对包括可变时间步长积分法(不同于 SHAKE 和 RATTLE 算法)在内的所有积分算法都是普适的。并且这样的处理还有如下的优点,即积分时间步长只受限于所研究体系的势能,而与约束方程本身的收敛性无关(在约束方程中,Lagrange 乘子做为体系的有效约束力,如果积分的时间步长太大,这些约束力会变得很大并迫使时间步长减小)。Van Gunsteren 和 Karplus(1982)对蛋白质的约束和无约束动态过程进行了比较研究。他们发现,当用 SHAKE 算法对固定键长和键角的绝热蛋白质分子进行模拟时,必须要用足够小的时间步长和大的收敛公差。对无约束体系,典型的积分时间步长在 1fs (10^{-15}s)数量级(McCammon 等,1977,1979;Karplus 和 McCammon,1979;Van Gunsteren 和 Karplus,1982)。在同样的能量公差下对键长和键角受约束的体系进行模拟时,Van Gunsteren 和 Karplus 所使用的算法中也采用了相同量级的时间步长。他们的计算表明键角约束方程的收敛窗口不是很大,这一点大大地限制了简单算法在约束键长和键角的笛卡尔坐标系中的应用。

·p. 73·

当在只包含内部相关自由度的广义坐标系中解运动方程时,就不会涉及到有关收敛窗口大小的问题。这种坐标系下的数学表述与分立的约束方程无关,因此不必要解这些方程到指定的收敛公差。实际上,在选择坐标系时,其中就已暗含了约束条件。Ryckaert 和 Bellemans(1975)应用该方法处理了正丁烷体系,然而,这种技术在处理大体系时会变得异常复杂(Van Gunsteren 和 Berendsen,1977;Allen 和 Tildesley,1987)。除此之外,对聚合物体系,根据 Pear 和 Weiner(1979)用于处理简单刚性连接链的方法,并采用 Wittenburg (1977)给出的对刚性连接体动力学的数学表述,一般坐标处理方法还可用在上文介绍的静态模拟中,以便能考虑到原子运动的动态效应。Pear 和 Weiner(1980)曾分析了 Fixman 作用势对粘性介质中由三个键构成的理想链的影响。之后,他们又将其处理方法推广到了链长为15的分子链体系(1980)。结果表明,在广义坐标系的约束动态法中使用 Fixman 作用势是非常有效的,并且还可将其应用到下面将要讨论的 Lagrangian 近似中。Lagrangian 近似并非像以前认为的那么复杂。图2-16是用广义坐标系处理一个乙烯基聚合物的示意图,聚合物的形式为 CH_3—$(CHR—CH_2)_{x-1}$、CHR—CH_3,其中的 x 为聚合度。分子链中第一个甲基的位置(碳原子编号为0)相对于包含分子链的周期立方元胞固定,根据第一个键矢量的取向和旋转情况,用三个取向(Euler)角给出分子链相对于周期立方元胞的取向。由于该方法中使用的约束方程只是原子位置的函数(即是完备的),因此,可以应用用于处理完备系的 Lagrange 运动方程(Landau 和 Lifshitz,1976)来描述该体系。

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}-\frac{\partial L}{\partial q_i}=0 \tag{2-18}$$

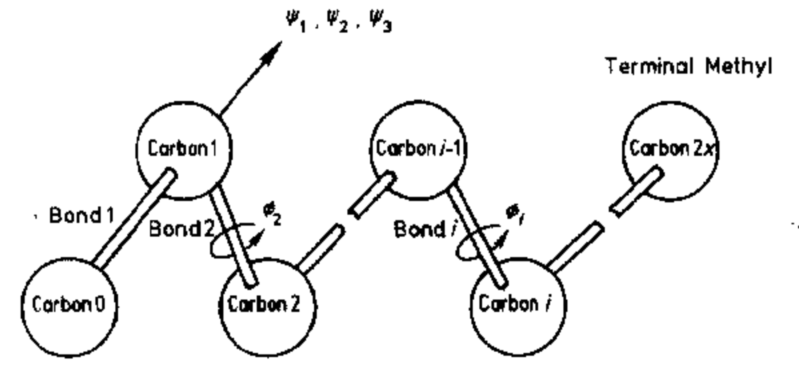


图2-16　广义坐标系下的一个MD模拟体系示意图

这里，q_i 和 $\dot{q}_i$ 分别是广义坐标系下原子的位置和速度坐标，Lagrangian 函数 L 等于动能 U_k 减去势能 U_p。假设体系是保守系，即势能只是原子位置的函数而与原子的速度无关。根据保守系的特点并使用广义坐标，我们可以将方程(2-18)重新表示为

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial U_k}{\partial \dot{\Psi}_i} = -\frac{\partial U_p}{\partial \Psi_i} + \frac{\partial U_k}{\partial \Psi_i}, \quad i \in \{1,2,3,\cdots\} \\
&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial U_k}{\partial \dot{\phi}_i} = -\frac{\partial U_p}{\partial \phi_i} + \frac{\partial U_k}{\partial \phi_i}, \quad i \in \{1,2,3,\cdots\} \\
&\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} = \dot{\Psi}_i, \quad i \in \{1,2,3\} \\
&\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \dot{\phi}_i, \quad i \in \{1,2,3,\cdots,2x-1\}
\end{aligned}
\tag{2-19}
$$

·p.74·

以上方程式的左端是某个内旋转自由度角动量对时间的微分，而右端是该自由度的有效转动力矩。请注意，由于聚合物分子链的刚性较小，分子链本身的构象变化较大，因此有效转动力矩除了包括势能梯度之外，还要额外增加一项(动能梯度)。势能对内部自由度的导数与在静态结构优化中所得到的一样。Ludovice 和 Suter(1989)已经发现了计算以上方程右端各项的数学方法，并且将其最先应用在对该类体系的计算中，在计算时，他们采用的控温算法与前面提到过的 Nosé 的算法相类似。

这种 MD 方法开始于一个无规聚丙烯的静态结构，所选择的聚合度分别为20和76。模拟结果清楚地表明，除了同笛卡尔坐标系下的模拟存在差别之外，在算法相同的前提下，该方法似乎对恒温、恒压(或者应力)条件下的模拟更为适合。

然而，该方法在对长链稠密体系的模拟中，在积分时间步长上同使用了联立约束方程的笛卡尔坐标系下的算法(如 SHAKE 或 RATTLE)相比，并没有显著的提高，这是因为内部自由度的导数对它们在原子中的相对位置十分敏感。(对链构象的微小变化来说，分

子链固定端的内旋转角和角速度的时间导数要比"自由"端的敏感得多;这导致靠近分子链固定端的部分会发生快速截断误差的积累。)模拟的时间步长也因此受到了链长的限制。这表明该约束方法在对像玻璃态聚合物这样的高密度的长链体系的模拟中并没有优势,但是,在对低密度的短链体系或者单链高分子的模拟中,该方法还是非常有效的。

尽管在对稠密体系的处理中有很多的困难和局限性,然而还是有一些令人感兴趣的,并对处理这些体系较为适合的方法见诸报道。例如,有些研究者发现,做为最重要的协同运动方式,沿分子链方向内旋转角之间的动态相关运动,是 Weber-Helfand 型的"曲柄运动",在该运动模式下,紧邻键的运动是协同一致的。

2.5 参考文献

Adam, G., Gibbs, J. H. (1965), *J. Chem. Phys. 43*, 139.

Alexandrowicz, Z., Accad, Y. J. (1971), *Chem. Phys. 54*, 5338.

Allegra, G., Benedetti, E., Pedone, C. (1970), *Macromolecules 3*, 727.

Allen, M. P., Tildesley, D. J. (1987), *Computer Simulation of Liquids.* Oxford: Clarendon Press.

AMPAC (1988): Available through the Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, 47405 USA; QCPE Program # 506.

Anand, J. N. (1967), *J. Macromol. Sci.-Phys. B1*, 3, 445.

Andersen, H. C. (1980), *J. Chem. Phys. 72*, 2384.

Andersen, H. C. (1983), *J. Comput. Phys. 52*, 24.

Angell, C. A. (1981), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 371*, 136.

Angell, C. A., Clarke, J. H. R., Woodcock, L. V. (1981), *Adv. Chem. Phys. 48*, 387.

Arizzi, S. (1990), *Diffusion of Small Molecules in Amorphous Glassy Polymers*, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.

Arizzi, S., Gentile, F. T., Suter, U. W. (1990), *Speedup (Switzerland) 3 (2).*

Arizzi, S., Mott, P. H., Suter, U. W. (1992), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 30*, 415.

Azároff, L. V.; Kaplow, R., Kato, N., Weiss, R. J., Wilson, A. J. C., Young, R. A. (1974), *X-Ray Diffraction*, New York: McGraw-Hill.

Balabaev, N. K., Gotlib, Yu. Ya., Darinskii, A. A., Neelov, I. M. (1978), *Vysokomol. Soedin., Ser. A 20*, 2194.

Baumgärtner, A. (1980), *J. Chem. Phys. 72*, 871.

Bayer AG., Leverkusen (1989, 1990), private communication.

Berendsen, H. J. C., Van Gunsteren, W. F. (1983), *NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. B*, 221.

Binder, K. (1984), *Topics in Current Physics*, 36.

Bishop, M., Ceperley, D., Frisch, H. L., Kalos, M. (1980), *J Chem. Phys. 72*, 3228.

Block, H., Walker, S. M. (1973), *Chem. Phys. Lett. 19*, 363.

Bondi, A. (1968), *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses.* New York: John Wiley & Sons.

Borisova, N. P., Volkstein, M. V. (1961 a), *Zh. Strukt. Khim. 2*, 345.

Borisova, N. P., Volkstein, M. V. (1961 b), *Zh. Strukt. Khim. 2*, 437.

Boyd, R. H., Kesner, L. (1980), *J. Chem. Phys. 72*, 2179.

Brandrup, J., Immergut, E. H. (Eds.) (1975), *Polymer Handbook, 2nd Ed.* New York: John Wiley & Sons

Brant, D. A., Flory, P. J. (1965), *J. Amer. Chem. Soc. 87*, 2791.

Brender, C., Lax, M. (1983), *J. Chem. Phys. 79*, 2423.

Brisson, J., Brisse, F. (1986), *Macromolecules 19*, 2632.

Brown, D., Clarke, J. H. R. (1986), *J. Chem. Phys. 84*, 2858.

Cape, J. N., Woodcock, L. V. (1980), *J. Chem. Phys. 72*, 976.

Červinka, L., Fischer, E. W., Hahn, K., Jiang, B.-Z., Hellmann, G. P., Kuhn, K.-J. (1987), *Polymer 28* 1287.

Chandresekar, S. (1943), *Rev. Mod. Phys. 15*, 1.

Cohen, M. H., Grest, G. S. (1981), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 371*, 199.

Cohen, M. H., Turnbull, D. (1959), *J. Chem. Phys. 31*, 1164.

Cohen, M. H., Turnbull, D. (1964), *Nature 203*, 964.

De Gennes, P. G. (1971), *J. Chem. Phys. 55*, 572.

De Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics.* Ithaca: Cornell University Press.

De Santis, R., Zachmann, H. G. (1977), *Colloid Polym. Sci. 255*, 729.

De Vos, E., Bellemans, A. (1974), *Macromolecules 7*, 812.

Deng, D., Argons, A. S., Yip, S. (1989), *The Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, accepted for publication.

Dill, K. A., Flory, P. J. (1980), *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 77*, 3115.

Dirichlet, G. L. (1850), *Z. Reine Angew. Math. 40*, 216.

Elliot, S. R. (1983), *Physics of Amorphous Materials.* New York: Longman Inc.

Erman, B., Flory, J. P., Hummel, J. P. (1980), *Macromolecules 13*, 484.

Fixman, M. (1978 a), *J. Chem. Phys. 69*, 1527.

Fixman, M. (1978 b), *J. Chem. Phys. 69*, 1538.

Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry.* Ithaca: Cornell University Press.

Flory, P. J. (1969), *Statistical Mechanics of Chain Molecules.* New York: John Wiley & Sons.

Flory, P. J., Pickles, C. J. (1973), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 69*, 632.

Flory, P. J., Williams, A. D. (1968), *J. Amer. Chem. Soc. 91*, 3118.

Freitag, D., Grigo, U., Müller, P. R., Nouvertné, W. (1988), *Polycarbonates*, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons.

Frenkel, D., McTague, J. P. (1980), *Anal. Rev. Phys. Chem. 31*, 491.

Gear, C. W. (1971), *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations.* Englewood Cliffs: Prentice-Hall.

Gentile, F. T., Suter, U. W. (1992), unpublished

Gentile, F. T., Hutnik, M., Ludovice, P. J., Argon, A. S., Suter, U. W. (1989), *AICHE Abstracts, 2nd Topological Conference on Emerging Materials*, 717.

Gibbs, J. H., DiMarzio, E. A. (1958), *J. Chem. Phys. 28*, 373.

Go, N., Scheraga, H. A. (1976), *Macromolecules 9*, 535.

Gordon, J. M., Gibbs, J. H., Fleming, P. D. (1976),

J. Chem. Phys. 65, 2771.
Grest, G. S., Kremer, K. (1986), *Phys. Rev. A: Gen. Phys. 33,* 3628.
Haward, R. N., MacCallum, J. R. (1971), *Polymer 12,* 189.
Helfand, E. (1978), *J. Chem. Phys. 69,* 1010.
Helfand, E., Wasserman, Z. R., Weber, T. A. (1981), *Polym. Preprints 22 (2),* 279.
Hendrickson, J. B. (1961), *J. Chem. Phys. 83,* 4537.
Hillstrom, K. (1976), *Nonlinear Optimization Routines in AMDLIB,* Technical Memorandum No. 297, Argonne National Laboratory.
Hoover, W. G., Gray, S. G., Johnson, K. W. (1971), *J. Chem. Phys. 55,* 1128.
Hummel, J. P., Flory, J. P. (1980), *Macromolecules 13,* 479.
Hutnik, M., Argon, A. S., Suter, U. W. (1987), *Polym. Preprints 28 (2),* 293.
Hutnik, M., Argon, A. S., Suter, U. W. (1989), *Polym. Preprints 30 (2),* 36.
Hutnik, M., Argon, A. S., Suter, U. W. (1991 a), *Macromolecules 24,* 5970.
Hutnik, M., Gentile, F. T., Ludovice, P. J., Suter, U. W., Argon, A. S. (1991 b), *Macromolecules 24,* 5962.
Hutnik, M., Argon, A. S., Suter, U. W. (1991 c), *Macromolecules 24.* 5956.
Jagodic, F., Borstnik, B., Azman, A. (1973), *Makromol. Chem. 173,* 221.
Jones, A. A., O'Gara, F. F., Inglefield, P. T., Bendler, J. T., Yee, A. F., Ngai, N. L. (1983), *Macromolecules 16,* 658.
Kang, H. S., Lee, Y. S., Ree, T. (1983), *Bull. Korean Chem. Soc. 4,* 223.
Karplus, M., McCammon, J. A. (1979), *Nature 277,* 578.
Karplus, M., McCammon, J. A. (1986), *Sci. Amer. 254,* 42.
Kauzmann, W. (1948), *Chem. Phys. Rev. 43,* 219.
Khalatur, P. G., Pavlov, A. S., Marchenko, G. N., Papulov, Y. G., Khrapkovskii, G. M. (1985), *Dokl. Akad. Nauk. SSR 282,* 1186.
Khalatur, P. G., Papulov, Y. G., Pavlov, A. S. (1986), *Mol. Phys. 58,* 887.
Koros, W. J., Fleming, G. K., Jordan, S. M., Kim, T. H., Hoehn, H. H. (1988), *Prog. Polym. Sci. 13,* 339.
Lal, M., Spencer, D. (1971), *Mol. Phys. 22,* 649.
Lançon, F., Billard, L., Chambron, L., Chamberod, A. (1985), *J. Phys. F: Met. Phys. 15,* 1485.
Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1976), *Mechanics (3rd Ed.).* Oxford: Pergamon Press.
Levy, R. M., Karplus, M., Kushnick, C., Perahia, D. (1984), *Macromolecules 17,* 1370.
Liquori, A. M. (1955), *Acta Cryst. 8,* 345.
Ludovice, P. J. (1989), *Static and Dynamic Atomistic Level Modelling of Polymeric Glasses,* Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
Ludovice, P. J., Suter, U. W. (1989), *Polym. Preprints 30 (2),* 13.
Ludovice, P. J., Suter, U. W. (1990), *Detailed Molecular Structure of a Polar Vinyl Polymer Glass,* in: *Molecular Level Calculations of the Structures and Properties of Non-Crystalline Polymers,* Bicerano, J. (Ed.), in press.
Ludovice, P. J., Suter, U. W. (1990), submitted for publication.
Luise, R. R., Yannas, I. V. (1991), submitted for publication.
Lukyanov, M. N., Darinskii, A. A., Gotlib, Y. Y., Neelov, I. M. (1985), *Vysokomol. Soedin., Ser. A 27,* 1506.
Maeda, K., Takeuchi, S. (1981), *Phil. Mag. A 44,* 643.
Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B., Wakeham, W. A. (1981), *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination.* Oxford: Clarendon Press.
Mansfield, K. F., Theodorou, D. N. (1989), *Polymer Preprints 30,* 2, 76.
McCammon, J. A., Karplus, M. (1980), *Annu. Rev. Phys. Chem. 31,* 29.
McCammon, J. A., Gelin, B. R., Karplus, M. (1977), *Nature 267,* 585.
McCammon, J. A., Wolnyes, P. G., Karplus, M. (1979), *Biochemistry 18,* 92.
McCullough, R. L. (1974), *J. Macromol. Sci.-Phys. B9,* 97.
Mott, P. H., Argon, A. S., Suter, U. W. (1989), *Polym. Preprints 30 (2),* 34.
Mott, P. H., Argon, A. S., Suter, U. W. (1990), *Macromolecules,* submitted for publication.
Nosé, S. (1984), *J. Chem. Phys. 81,* 511.
Oh, I. J., Lee, Y. S., Ree, T. (1983), *Bull. Korean Chem. Soc. 4,* 87.
Ooi, T., Scott, R. A., Vanderkooi, G., Scheraga, H. A. (1967), *J. Chem. Phys. 46,* 4410.
Orban, J., Ryckaert, J. P. (1974), Rapport d'activité scientifique du CECAM.
Parrinello, M., Rahman, A. (1980), *Phys. Rev. Lett. 45,* 1196.
Parrinello, M., Rahman, A. (1981), *J. Appl. Phys. 52,* 7182.
Pastine, D. J. (1968), *J. Chem. Phys. 49,* 3012.
Pear, M. R., Weiner, J. H. (1979), *J. Chem. Phys. 71,* 212.
Pear, M. R., Weiner, J. H. (1980), *J. Chem. Phys. 72,* 3939.
Pechhold, W., Liska, E., Grossman, H. P., Hägele, P. C. (1976), *Pure Appl. Chem. 46,* 127.
Perchak, D., Yaris, R., Skolnick, J. (1983), *J. Chem. Phys. 78,* 6914.
Perchak, D., Skolnick, J., Yaris, R. (1985), *Macromolecules 18,* 519.
Roy, A. K., Jones, A. A., Inglefeld, P. T. (1986), *Macromolecules 19,* 1356.
Rutledge, G. C. (1990), *The Solid State Structure and Properties of Stiff Chain Aramids,* Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.
Rutledge, G. C., Suter, U. W. (1991), *Macromolecules 24,* 1934.
Ryckaert, J. P., Bellemans, A. (1975), *Chem. Phys. Lett. 30,* 123.
Ryckaert, J. P., Bellemans, A. (1978), *Soc. Faraday*

Discuss. *66*, 95.
Ryckaert, J. P., Ciccotti, G., Berdensen, H. J. C. (1977), *J. Comput. Phys.* *23*, 327.
Schaefer, J., Stejskal, E. O., McKy, R. A., Dixon, W. T. (1984), *Macromolecules* *12*, 1479.
Schmidt, C., Kuhn, K.-J., Spiess, H. W. (1985), *Progr. Coll. & Polym. Sci.* *71*, 71.
Scott, R. A., Scheraga, H. A. (1965), *J. Chem. Phys.* *42*, 2209.
Scott, R. A., Scheraga, H. A. (1966a), *J. Chem. Phys.* *45*, 2091.
Scott, R. A., Scheraga, H. A. (1966b), *J. Chem. Phys.* *44*, 3054
Simha, R. (1976), *Ann N.Y. Acad. Sci.* *279*, 2.
Simha, R. (1977), *Macromolecules* *10*, 1025.
Simon, E. M. (1971), *Biopolymers* *10*, 973.
Skvortsov, A. M., Sariban, A. A., Birshtein, T. M. (1977), *Vysokomol. Soedin* *5*, 1014.
Sorensen, R. A., Liau, W. B., Boyd, R. H. (1988a), *Macromolecules* *21*, 194.
Sorensen, R. A., Liau, W. B., Kesner, L., Boyd, R. H. (1988b), *Macromolecules* *21*, 200.
Srolovitz, D., Vitek, V., Egami, T. (1983), *Acta Met.* *31*, 335.
Stillinger, F. H., David, C. W. (1978), *J. Chem. Phys.* *69*, 1473.
Stillinger, F. H., Weber, T. A. (1979), *J. Chem. Phys.* *70*, 4879.
Stillinger, F. H., Weber, T. A. (1980), *J. Chem. Phys* *68*, 3837.
Suter, U. W. (1979), *J. Amer. Chem. Soc.* *101*, 6481.
Suter, U. W., Neunschwander, P. (1982), *Macromolecules* *14*, 523
Suzuki, K., Nakata, Y. (1970), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* *43*, 1006.
Swope, W. C., Andersen, H. C., Bernes, P. H., Wilson, K. R. (1982), *J. Chem. Phys.* *76*, 637.
Sylvester, M. F., Yip, S., Argon, A. S. (1989a), *Polym. Preprints* *30 (2)*, 32.
Sylvester, M. F., Yip, S., Argon, A. S. (1989b), *Macromolecules*, accepted for publication.
Synek, M., Schieve, W. C., Harrision, H. W. (1977), *J. Chem. Phys.* *67*, 2916.
Tanemura, M., Ogawa, T., Ogita, N. (1983), *J. Comput. Phys.* *51*, 191.
Tashiro, K., Kobayashi, M.,Tadokoro, H. (1977a), *Macromolecules* *4*, 731.
Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1977b), *Macromolecules* *10*, 413.
Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1978), *Macromolecules* *11*, 914.
Theodorou, D. N. (1985), *Molecular Modelling of Polymeric Glasses*, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma.
Theodorou, D. N., Suter, U. W. (1985a), *Macromolecules* *18*, 1206.
Theodorou, D. N., Suter, U. W. (1985b), *Macromolecules* *18*, 1467.
Theodorou, D. N., Suter, U. W. (1986), *Macromolecules* *19*, 139.
Tripathy, S. K., Hopfinger, A. J., Taylor, P. L. (1981), *J. Phys. Chem.* *85*, 1371.
Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.) (1983), *Glass Science and Technology*, Vol. 1: *Glass Forming Systems*. London: Academic Press.
Vacatello, M., Avitabile, G., Corradini, P., Tuzi, A. (1980), *J. Chem. Phys.* *73*, 543.
Vainshtein, B. K. (1966), *Diffraction of X-Rays by Chain Molecules*. Amsterdam: Elsevier.
Van der Ploeg, P., Berendsen, H. J. C. (1983), *Mol. Phys.* *49*, 233.
Van Gunsteren, W. F., Berendsen, H. J. C. (1977), *Mol. Phys.* *34*, 1311.
Van Gunsteren, W. F., Karplus, M. (1982), *Macromolecules* *15*, 1528.
Van Krevelen, D. W., Hoftyzer, P. J. (1976), *Properties of Polymers – Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*. New York: Elsevier.
Verlet, L. (1967), *Phys. Rev.* *159*, 98.
Wagner, C. N. J. (1978), *J. Non-Cryst. Solids* *31*, 1.
Wall, F. T., Mandel, F. (1975), *J. Chem. Phys.* *63*, 4592.
Wall, F. T., Steitz, W. A. (1977), *J. Chem. Phys.* *67*, 3722.
Weber, T. A., Helfand, E. (1979), *J. Chem. Phys.* *71*, 4760.
Weber, T. A., Stillinger, F. H. (1981), *Ann. N.Y. Acad. Sci.* *371*, 335.
Wendt, H. R., Abraham, F. F. (1978), *Phys. Rev. Lett.* *41*, 1244.
Wittenburg, J. (1977), *Dynamics of Systems of Rigid Bodies*. Stuttgart: Teubner.
Woodcock, L. V. (1976), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* *72*, 1667.
Woodcock, L. V. (1978), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* *74*, 11.
Yannas, I. V. (Ed.) (1975), *Molecular Interpretation of Deformation in Glassy Polymers – Proceedings of the International Symposium on Macromolecules – Rio de Janeiro (July 26–31, 1975)*. Amsterdam: Elsevier.
Yannas, I. V., Luise, R. R. (1982), *J. Macro. Sci. – B21 (3)*, 443.
Yannas, I. V., Luise, R. R. (1983), *The Strophon Theory of Deformation in Glassy Polymers: Applications to Small Deformations*, in: *The Strength and Stiffness of Polymers*, Zachariades, A. E., Porter, R. S. (Eds.). New York: Marcel Dekker.
Yannas, I. V., Luise, R. R. (1991), *Mechanics of Strophons in Glassy Amorphous Polymers, Unified View of Stiffness, Yielding and Craze Behaviour*, in: *Molecular Level Calculations of the Structures and Properties of Non-Crystalline Polymers*, Bicerano, J. (Ed.), in press.
Yashonath, S., Rao, K. J., Rao, C. N. R. (1985), *Phys. Rev. B* *31*, 3196.
Yasukawa, T., Takahashi, T., Murkami, K. (1973), *Tohoku Daigaku Hisuiyoeki Kagaku Kenkyusho Hokoku* *23*, 155.
Zahlen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: John Wiley & Sons.

一般阅读资料

Allen, M. P., Tildesley, D. J. (1987), *Computer Simulations of Liquids*. Oxford: Clarendon.

Bondi, A. (1968), *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*. New York: Wiley.

Elliot, S. R. (1983), *Physics of Amorphous Materials*. New York: Longman.

Flory, P. J. (1989), *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Munich: Hanser.

Israelachvili, J. N. (1985), *Intermolecular and Surface Forces*. New York: Academic.

Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B., Wakeham, W. A. (1985), *Intermolecular Forces*. New York: Academic.

Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.) (1983), *Glass: Science and Technology*, Vol. 1: *Glass Forming Systems*. New York: Academic.

Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. (Eds.) (1983), *Glass: Science and Technology*, Vol. 5: *Elasticity and Strength in Glasses*. New York: Academic.

Weiner, J. H. (1983), *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Wiley.

Zahlen, R. (1983), *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley.

3 聚合物单晶的结构

Bernard Lotz and Jean-Claude Wittmann
Institut Charles Sadron(CRM-EAHP),Strasbourg,France
(张德和 译 沈静姝 校)

目录

符号与缩语表

a、b、c	晶胞参数
a	平行于生长面的链的尺寸
b	垂直于生长面的链的尺寸；生长层的厚度
c	重复距离；浓度
ΔF^*	形成自由能
G	生长速率
G_s	横向铺展速率
G_0	起始生长速率（在 $t=0$ 时）
G_{I}	在规律Ⅰ中的生长速率
G_{II}	在规律Ⅱ中的生长速率
Δg	熔化自由焓
Δg	生长面完成的自由焓
Δg	第一条链干沉积的自由焓
Δh	每单位体积的熔化热
ΔH	熔化热
i	沉积速率
J_n	n 阶的 Bessel 函数
k，m、n	整数
k_B	玻尔兹曼常数
l	片层厚度，片晶厚度；链干长度
L	总链长；生长前沿的长度
L_k	动力学长度
L_p	持续长度
L^*	临界折叠长度
δl	临界折叠长度方程式中的校正项
$M.w.$	分子量
M_n	数均分子量
M_w	重均分子量
n	折叠数
N	连接链段的数目
p	每一残基或重复单元的斜坡
P	螺距
R	气体常数
t	次数；螺旋转圈数

T	温度
T_c	结晶温度
T_{c1}, T_{c2}	结晶作用的起始温度、最后温度
T_m	熔化温度
T_m^0	外推的溶解(熔化)温度
t_s	部分溶解的时期(一种聚合物的)
T_s	部分熔化或部分溶解的温度
T_1	旋转框架弛豫时间
T_2	自旋-自旋弛豫时间
T_∞	自由体积为≃0处的外推温度
ΔT	过冷或超冷
u	在一螺旋重复距离中的残基数
ΔU^*	活化能
x	结晶尺寸
α	系数
β, γ	晶胞矢量间的角度
θ	半散射角
λ	波长,拉伸能力(度)
λ_{max}	最大拉伸度
$\Delta\nu_b$	结晶的弯曲场双峰的频率之间的差
ξ	层高或层数
σ	横向表面自由能
σ_e	折叠表面自由能
Ψ	校正参数
AFM	原子力显微镜
Ala	丙氨酸
D	重氢原子
DNA	脱氧核糖核酸
DSC	差示扫描量热计
g	旁式
gly	甘氨酸
GPC	凝胶渗透色谱
HREM	高分辨电子显微镜
iPP	全同立构聚丙烯
iPS	全同立构聚苯乙烯
IR	红外

LAM	纵向音频方式
LLDPE	线型低密度聚乙烯
NIF	非整数折叠作用
NMR	核磁共振
PE	聚乙烯
PED	氘化聚乙烯
PEEK	聚苯基醚醚酮
PEK	聚苯基醚酮
PEO	聚环氧乙烷
PPX	聚对-亚二甲苯基
PTFE	聚四氟乙烯
PVDF	聚偏氟乙烯
P4MP1	聚4-甲基-1-戊烯
R,L	右,左旋螺旋
sPP	间同立构聚丙烯
t	反式
TEM	透射式电子显微镜
TEPD	总的最终剂量
TFAA	三氟乙酸
TMPS	四亚甲基-对-硅亚苯基硅氧烷
TrFE	三氟乙烯
u,d	螺旋或链的向上、向下取向
UHMW	超高分子量

·p.84·

3.1 引　言

聚合物单晶在研究结晶聚合物的结构和形态工作中构成了一座里程碑。自1950年中期以来，考察个别的晶片成为可能，开扩了对存在于结晶聚合物中的结构、生长机理、无序和缺陷的整个范围内的洞察能力。因而，研究聚合物单晶有双重目的：一是为了自身的要求，其二也是为了每当可能时，用在相对简单的体系中，作为一种分析整体结晶的微晶体亚单位(subunit)与较大的球晶结构间相互关系的方便方法，这种关系过去是无法了解的。本章打算介绍这两方面的情况并将以结构研究作为中心。

聚合物单晶的现代历史与 Jaccodine(1955)，Till(1957)，Fischer(1957)和 Keller(1957)的工作有关。他们观察到，聚乙烯在冷却的稀溶液中结晶时形成与链烃结晶相似的规整的菱形扁平结晶。电子衍射图中经挑选的区域表明分子链几乎垂直于薄层的表面。将片晶的极限厚度(典型的是10nm)与组成分子较长的链长(分子量为10 000，即由360个乙烯单元组成的一条聚乙烯分子链的链长为～1000nm)相比，必然出现了链折叠(chain folding)的概念(Keller，1957)。这个概念早已由 Storks(1938)在研究反式-1，4-聚2-甲基丁二烯或杜仲胶的溶液铸膜得到的薄膜结构时提出。但当时没有给予充分的重视。最重要的是它没有被当作一种方法对聚合物形态的各种样子重新进行分析和评估，特别是整体结晶的物质、在结晶过程中链的折叠作用也是确定最后形态的一个主要因素。

链折叠的机理提供了最适宜的也可能是唯一能想到的办法来调和结晶学上的规整度与聚合物缺乏化学上的明确度，它可用分子的链长度分布来表明。结晶作用之所以成为可能是因为它涉及到不同长度的链具有几乎完全相同的结构亚单位(由折叠长度来规定的)。在此同时，链折叠作用引入了一个额外的复杂性，它与折叠表面(fold surface)的存在有联系，即是无序区将聚合物分裂成厚度为一到数十纳米的小区域结构(domain)．这种特征用于说明结晶聚合物的很多性质。与低分子量的物质形成对照，聚合物单晶主要涉及链分子的亚单位，并拥有特殊的折叠区。这个区域在结构研究中值得特别注意。

·p.85·

聚合物单晶曾属许多综述和书籍的题目，或论及它们自己或在聚合物的形态和结构的较广范围内提及。这些著作中第一本经典书是 Geil(1963)撰写的聚合物单晶(Polymer Single Crystal)。它叙述了在那个时间，属于一个正在发展中的、新领域的早期工作。它为以后的工作构成一个不断启发的源泉。它报道了大量有关各种聚合物的实验观察结果，在当时是无法解释的，而其中只有少数的在最近几年才找到答案。由 Wunderlich 主编的大分子物理学(Macromolecular Physics)丛书，特别是第1卷提供了较近期的和很好编排的史实记载。一项值得注意的贡献遗留在以 Organization of Macromolecules in the Condensed Phase 为主题的1979剑桥会议的论文中，并汇编在 Faraday Discussions of the Chemical Society(刊名)的第68卷内。这些论文代表了当时在实验技术和对聚合物结构的辩论情况。有些较旧的和较近期的有关聚合物形态学、特别是论及聚乙烯的综述(Fava，1971；Dosière 1989)，并有很多的论文依仗于这个材料。聚乙烯可能仍是研究得最透彻的结晶聚合物。有鉴于它的分子和结晶上很简明，证明这种大众性是有理的。有些聚合物结构上的和形态上

的困难问题要用其它的体系(聚烯烃中螺旋方向的重要性,残基的手性对结晶形态的影响等)才能更好地显露出来。由于这个原因,在本章中要考虑较广的聚合物类型。

本章要论及:

聚合物链构象和在晶胞水平的结晶结构的主要特征,因为它们是描述聚合物单晶结构所必需的背景;

- 开发从溶液中、从熔体中或直接从单体的聚合作用中生长聚合物单晶的不同方法;

有两部分述及结晶芯和折叠表面的结构研究;

——最后,要提一下以聚合物单晶作为实验材料,它对聚合物结构行为、生长机理等有关的各种过程的发现和解析所作出的贡献。

与往常一样,关于一些显而易见的局限性需要提出告诫。这些局限性的产生是因为覆盖的领域非常活跃和著者倾向于强调他们的主要兴趣:结构和电子显微镜术。把重点放在聚合物结晶的形态和结构方面,并用一些有关的显微照片来作为证据应该会帮助读者领会聚合物单晶的复杂性与创见性。

3.2 结晶聚合物链的构象和堆积

3.2.1 结晶聚合物的螺旋形结构

这里对这个论题只作一简单的叙述。要知道详细情况和实验技术请读者参考Tadokoro(1979)的专著。

3.2.1.1 *螺旋形的构象和纤维图形*

一条聚合物链的构象主要由它的化学序列和构型所决定(请参阅本书的第1章)。假设序列和构型是有规则的,那么构象受分子内的相互作用和晶格间的相互作用的支配,前一种作用规定了一般链的几何形状,而后一种可能会改变孤立链的构象整齐性或增加任一特定链构象的稳定性(如,通过氢键结合)。

·p.86·

由于主链上的原子之间存在共价键,链的构象是由内旋转势和非键合的相互作用所决定。乙烯类聚合物的绝大多数构象依赖于反式 t(180°)、旁式 g(60°)和 g^-(−60°)键的结合。然而,偏离这些结合方式确实也存在。举一个例子,图3-1表明绕主链只有二个内旋转角的全同立构聚丙烯(iPP)的位能图。鉴于计算得到的最低值确实相应于观察到的具三重对称性的螺旋形结构,有一个位阱是显而易见的。具有更庞大侧链的相关聚烯烃类(聚丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯)的内旋转角稍为偏离于这个最低值,因而产生有不同对称性的单螺旋。

任何一套内旋转角的重复会产生一种螺旋形结构。这个螺旋可以具有或不具有晶体学上的对称性(二重-、三重-、四重-、或六重螺旋轴);在后一种情况中,分子内的相互作用往往胜过由晶格中产生的分子间的相互作用,并促成螺旋结构。这种螺旋的两个熟悉的例子应该引用一下。很出名的多肽类和蛋白质类的 α-螺旋(Pauling 和 Corey,1951)的每一转

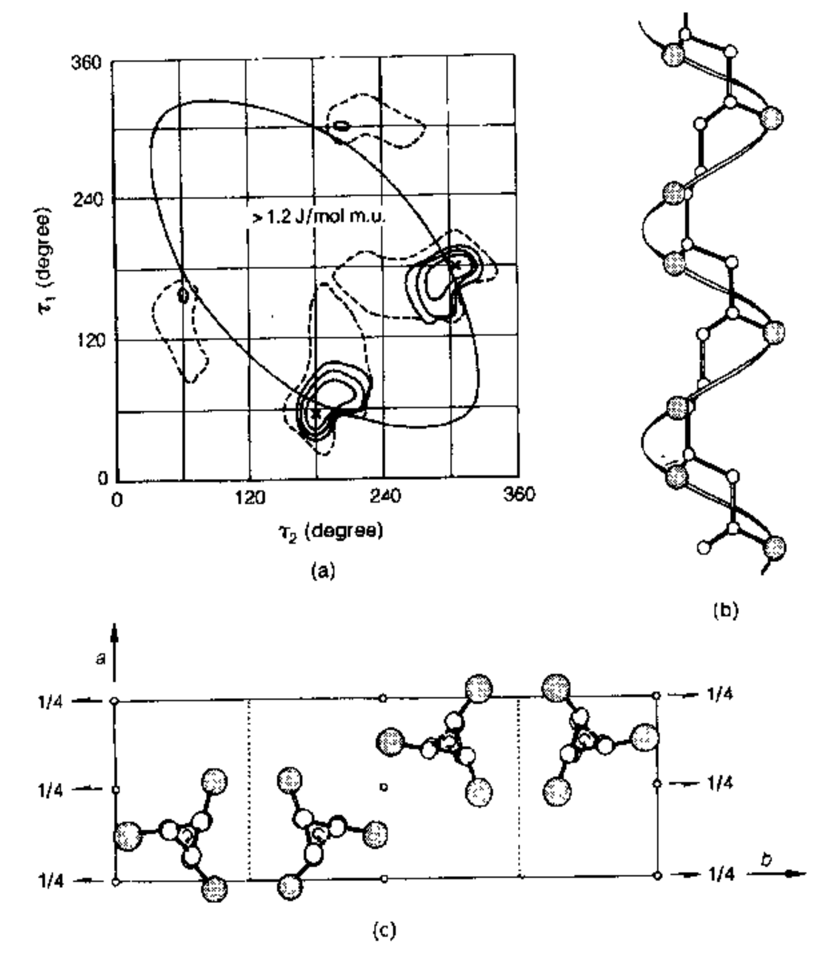


图3-1 (a)全同立构聚丙烯的位能图。显示构象角 τ_1 和 τ_2(取自 Tadokoro 等,1973)与具有三重对称性的螺旋轨迹间的关系。(b)3_1-螺旋的侧面图和(c)α-相晶胞的 c-轴侧图(取自 Hikosaka 和 Seto,1973),请注意右旋和左旋螺旋在 b-轴方向的交替。甲基是阴暗色的

圈(18_5-螺旋)有3.6个残基并是被分析的第一个属非结晶学上(noncrystallographic)螺旋。它的原始几何形状是由连续螺旋转圈中的酰胺基存在氢键和它们的优化作用所造成的。

·p.87·

聚四氟乙烯或PTFE含有庞大的氟原子,使它的螺旋几何形状偏离于聚乙烯的常规的平面锯齿形 tt 构象:F-F 的最小间距是2.7 Å,而在 tt 构象中,这些原子的间隔只有2.55 Å。因此,PTFE 在低于或高于≈19 C的固态转变温度时,采取一种13_6或一种15_7螺旋形结构。图3-2是 PE 和 PTFE 链的相应螺旋构象。

通过纤维图像的分析通常可实现螺旋形构象的测定。Cochran 等(1952)首先发展的螺旋衍射法,又有几位作者(参阅 Tadokoro,1979;Spruiell 和 Clark,1980)加以扩展。从不连续的螺旋(即由重复单元构成)的纤维图像上获得的基本信息是螺距 P 和每一残基或沿着螺旋轴的重复单元的级高(rise)p,对于这样的一个具有螺距为 P 和级高为 p 的螺旋,除了平行于高度为 ξ 的赤道线上纤维图像的层线外,其余的变化消失,如 $\xi=\frac{n}{P}+\frac{m}{p}$,式中 m 是一个整数,n 是 Besell 函数 J_n 的阶,J_n 描绘连续螺旋的转形。

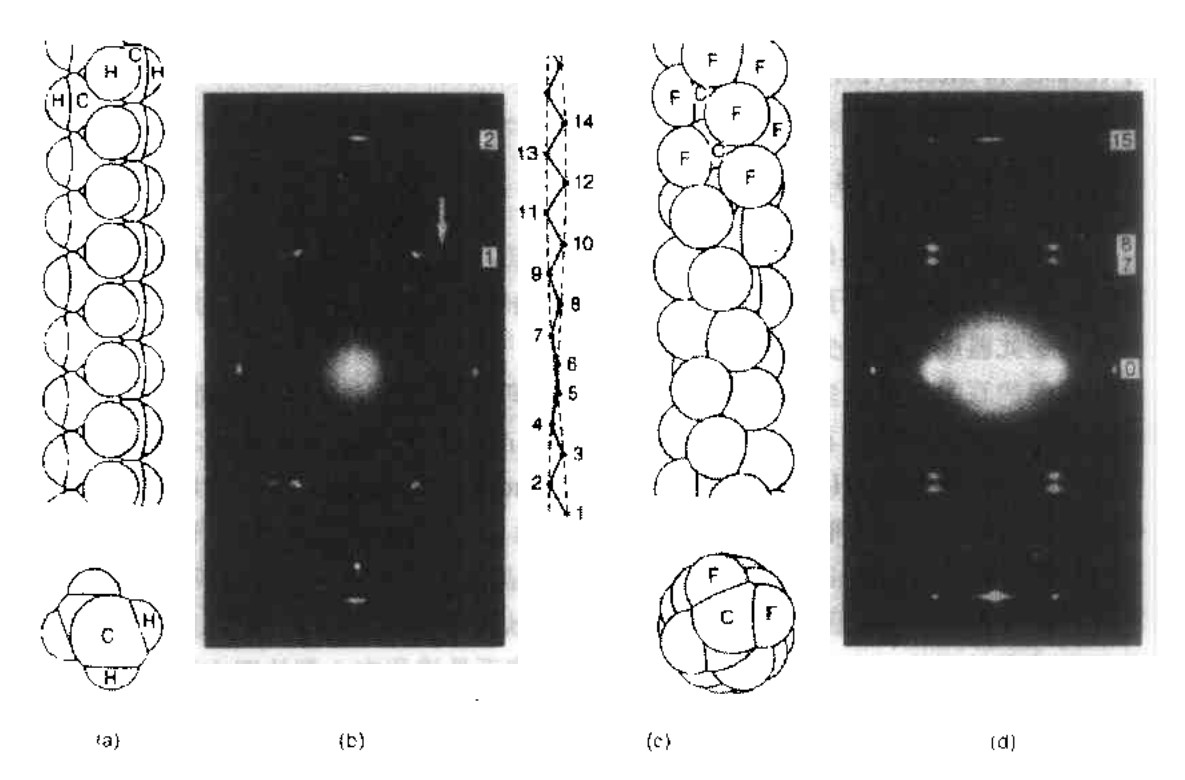


图3-2 (a)聚乙烯的分子结构和(b)相应的电子衍射图像(晶胞的 bc-平面)连同层线的标号。用箭头标明的反射相当于单斜晶相。(c)聚四氟乙烯(13_6-螺旋)的分子结构和(d)一种15. 螺旋的电子衍射纤维图像连同层线的标号。请注意聚乙烯的第1层线在 PTFE 中则分裂成第7和第8层线。分裂与螺旋的小扭转结合在一起(引自 Dunn 和 Howells，1954)

假如 P 和 p 代表整数的比值，那么螺旋的重复距离 c 与层数 l 有如下的关系：

$$\xi = \frac{l}{c}$$

因为螺旋转圈数 $t=c/P$ 螺旋中残基数目的重复距离 $u=c/p$，因而

$$l = tn + um$$

由此选择规则(selection rule)，当 $n=1$，$m=0$和 $n=0$，$m=1$时，可以得到有关 P 和 p 的信息。这些情况相当于第一条强的层线，和第一个子午线反射。图3-2显示两个颇有示范性的例子，展现了聚乙烯(2_1-螺旋)和 PTFE(15_7-螺旋)的电子衍射图。要注意 PE 的第一层线在 PTFE 上则被分裂成二条层线(现在的第7条和第8条层线)因为在链的几何形状上稍有不同所致。还要注意残基高度的几乎一致(相应于0. 253nm/2和0. 255nm/2)，相当于 PE 和 PTFE 中的第2条和第15条层线。

以层线选择为依据的定性分析是比较含糊的，例如8_3- 和8_5-螺旋有相似的层线，用构象能的分析和振动光谱法(红外和拉曼光谱)作为辅助，可对衍射强度进行细致的分析。举一个例子，Tanaka 等(1974)调停了一个有关聚异丁烯$[CH_2-C-(CH_3)_2]_n$的螺旋构象的早先的争论，他赞同一个8_3-螺旋的构象(Allegra 等，1970)而不支持8_5-螺旋的构象。

绝大多数合成聚合物成单股螺旋，虽然全同立构聚甲基丙烯酸甲酯是二股的(Kusanagi 等，1976)。天然聚合物则相反，DNA 属双股螺旋是大家熟悉的(Watson 和 Crick，1953a，b)，有些多糖类也是一样的(Atkins，1979)。至今，已报道的最复杂的螺旋形构造是

胶原蛋白(collagen)的构造,它是由三条右旋转的单独的螺旋股交织在一左旋转的超螺旋中(Fraser 和 McRae,1973)。

·p. 88·

3.2.1.2　*构象的多晶现象*

某些聚合物有不同的螺旋形的构象,它们以相对小的能量差来区分。前面提到过的PTFE是一种这样的例子,它显示出一种可逆的热转变,发生在低于19℃时为一条13_6-螺旋和高于此温度时为略少扭转的15_7-螺旋。

构象的双晶现象或多晶现象可以用不同的物理条件或制备条件来加强或展现,但也能在相同的结晶条件下存在。例如,用溶液结晶法产生的全同立构的聚-1-丁烯可以有三种不同的螺旋形结构(Holland 和 Miller,1964;Chau 和 Geil,1984)。三种相应的螺旋有以0.65、2.11和0.76nm c-轴重复距离的3_1-、13_4-、和4_1-对称性以及以六方形、四方形和正交形对称性的晶胞(Luciani 等,1988)。虽然从螺旋和晶胞对称方面来说是有明显的差别,所有三种螺旋都相当于在图3 1所示的全同立构聚烯烃的构象能图上最低值处的构象。同样要注意螺旋对称性不会影响到晶胞对称性:4_1-螺旋不是堆积在Ⅱ型的四方形晶胞内而是在一正交形的晶胞内。

·p. 89·

在聚偏氟乙烯(PVDF):$(CH_2—CF_2)_n$中构象的多晶现象显得特别突出。它有三种不同的构象:

——Ⅰ型,一种全反式构象。它具有异常的铁电性,这与只在主链一侧上的CF_2偶极的取向有关(c-轴重复距离为0.255nm)。

——以反式-和旁式-键的不同序列所形成的两种构象:$tgtg^-$为Ⅰ型,$tttgtttg^-$为Ⅲ型(对应c-轴重复距离为0.462nm 和0.923nm)。

聚DL-苄基谷氨酸的构象多晶现象是一个有漫画性质的例子。它有八种不同的构象,即,一种接近伸展的构象,三种是单股螺旋和四种双股螺旋,其中有三种是靠溶剂分子加以稳定的(Lotz 等,1976;Colonna-Cesari 等,1977)。

3.2.2　结晶的结构和结晶的多晶现象

3.2.2.1　*晶胞和结晶的多晶现象*

在晶格中,聚合物螺旋的平行堆积作用会产生一种结构。在该结构中,一种晶胞的方向明显地区别于所有其它的,因为它是由原子沿着螺旋的主轴以共价键连起来为其特征。这个特征排除了全部立方晶形的晶体空间群的存在。堆积作用是受链与链之间的相互作用的最优化所支配。例如,发生在聚酰胺结构中氢键缔合会产生薄片状结构,因此,在结构中实质上引入了三种主要的和不同的力:即沿着链轴的共价力,薄片内的链间氢键和使薄片堆积的范德瓦尔斯力。此外,完满的氢键对结晶的对称性下了严格的规定,例如由平行和反平行链的堆积所确定。举一个例子,在双数和单数的聚酰胺$[NH—(CH_2)_n—CO—]_m$薄片中的最近邻链相应是反平行和平行的(双数和单数是指化学重复序列中的总碳原子数,其中包括羰基的碳原子)。

沿着相似的路线，旋转方向不同的螺旋在堆积时可能更有效。iPP 的 α-相是由相等数目的右旋和左旋螺旋所构成；在单斜晶胞中(空间群 $P2_1/c$)任何一条螺旋的最近邻有三条以反方向旋转的螺旋。

聚合物中经常出现结晶的多晶现象(crystalline polymorphism)。当然，它是存在构象的多晶现象的正常结果；这个现象曾用全同立构聚-1-丁烯来阐明过。然而，相同的链构象可以有不同的结晶堆积作用。下面举出三个例子：

聚乙烯在一个具有参数为 $a=0.747$nm，$b=0.494$nm 和 $c=0.252$nm，空间群 $P\ nam\ D_{2h}$ 的正交晶胞中结晶；在应力作用下或在合适的底物上进行外延结晶，它能形成一个参数为 $a=0.804$nm，$b=0.479$nm，$c=0.252$nm，$\gamma=107°9'$的单斜晶形结构(Seto 等，1968)；在高温和高压(≈3kbar 和220℃)时，它形成一个 $a=0.488$nm 的六方形的相(Bassett，1982；参阅本书第4章中的图4-18)。

全同立构聚丙烯按同样的3_1-螺旋形的构象，可有四种不同的相：在图3-1c 中的单斜形 α-相，具有参数 $a=b=1.9$nm，$c=0.65$nm 的六方形的 β-相和一种其中的二组链的轴向相互成80°的很原始的 γ-相。这是具有非平行链的聚合物结晶结构的第一个也是目前唯一的例子(Brückner 和 Meille，1989)。在低 T_c 才形成一种被称为“近晶状液晶的”(smectic)相；它是由右旋和左旋的螺旋位置在快速结晶时产生的随意编排所造成的。

·p.90·

聚偏氟乙烯除了含有与不同链构象有关的 α-，β-和 γ-相以外，还存在一种 δ-相，它不是自动生成的，而是 α-相在高电场下极化时产生的；与 α-相的不同处是它的全部链有相似的取向和偶极指向；这个相的晶胞尺寸与 α-相相似($a=0.496$nm，$b=0.964$nm，$c=0.462$nm)，但空间群是 $P2_1cn$，即，这些差别只是与链间堆积作用有关(Lovinger，1982)。最后，还应说明 PVDF 以及它与三氟氯乙烯(TrFE)的共聚物显示出一种高温的铁电-类电的相转变；在居里转变过程中，由于链顺着它们的轴向作旋转运动的结果，使极化的 β 相转变到一个六方晶相，并失去极化特性。

3.2.2.2　聚合物晶体在晶胞水平上的无序

有几类的无序可以影响到结晶聚合物的晶体结构(在晶胞水平上)。很多的这些无序是与有些聚合物螺旋的圆柱体形和螺旋属非结晶的有关。例如，像上面提到过的 PVDF-TrFE，链顺着它的轴作旋转运动是一种由温度引起的动态无序。作一比较，静态无序是存在的，并可以看作是转动或平移或两者结合所产生的无序。在纤维图像中，这种无序表现在赤道线上为分立的反射点(因为链的横向堆积作用是不受影响的)同时表现在层线上为条纹状(streaks)的连续散射(Clark 和 Muus，1962)。

引起无序的常见原因是与螺旋链的向上和向下的方向性无序有联系，以全同立构的乙烯类聚合物的螺旋来说明是最好的。这些螺旋(参阅图3-1)有一个旋转方向(可以是左旋的或右旋的)和一个走向。在 iPP 的例子中，这一走向是由 C—CH_3键相对于螺旋轴取向情况所决定的。翻转一下链的走向会使键产生不同的取向：相当于上行-和下行-链是反斜的(cataclinic)；相同取向的链是等斜的(isoclinic)。一条上行-链被一条下行-链所取代会或多或少地影响到晶胞中的堆积作用，因为上面的情况表明外侧的甲基可在其原位上复位(左旋的螺旋被右旋的所替代会产生更具戏剧性的结局，参阅3.4.2.2节。对上行-和下

行-链来说，晶胞往往在统计学上是同一的，在每一个链部位上的占有率为50%。α-iPP 的统计晶胞具有 $C2c$ 对称性。在接近熔融温度时进行退火将形成尺寸相似和对称性稍逊的 $P2_1/c$ 结构，但是在纤维图像上出现新的反射点说明它有不同的对称性(Hikosaka 和Seto，1973)。Corradini 等(1980)曾对 α-iPP 中的这种结晶无序进行认真的结构分析。

·p. 91·

3.3 聚合物单晶的生长和发生

3.3.1 从溶液中生长单晶

3.3.1.1 聚合物溶液的相图

在一静止的溶液中，聚合物的结晶作用含有多种因素：在一选好的溶剂中，于高温形成一均匀的溶液，随后有控制地冷却或淬火将溶液降到一些预设的结晶温度 T_c。正如图3-3所表达的那样，溶液的结局由二元相图所决定(取自 Richards，1946)。

·p. 92·

对于良溶剂(底曲线)，结晶相直接从过冷溶液中分离出来。对于极稀的溶液($c<1\%$或稀到1‰)，在高和低的 T_c 时生长出单晶(b)和树枝状晶(c)。在更高浓度时则生成越来越复杂的结晶形态，它们被称为轴晶(axialites)或多角晶(hedrite)(e)，即它们的形态的复杂水平介于单晶与球晶之间，其中孤立的薄片和它们的相关组织依旧可勉强地辨认出来。在相图的右边能得到球晶(f)。

对于不良溶剂，溶液在冷却时会分离成两个液相(Ⅱ区，被图3-3中的双结点 QCN 所限定)，而结晶作用只在进一步冷却时才产生(Ⅲ区)。在此情况中，即使是极低的聚合物浓度，结晶的形态还是非常复杂的，因为这是在微细分散的滴点中，成核作用和晶体生长的复杂相互作用所造成的(图3-3d)。因而，在结晶作用发生之前的液-液相分离往往造成小的结晶的小珠的形成。这些小珠是相分离的一个永久的纪念并与稀相中生成的单晶混在一起(Schaaf 等，1987)。

3.3.1.2 聚合物结晶过程中的自成核作用

聚合物单晶是通常指那些从良溶剂配成的稀溶液中获得的晶体。单晶这个专门名词不只局限于单层状的和形状匀称的结晶；它还包括由螺旋位错和甚至在较低 T_c 产生的树枝状的习性所引起的多层薄片形态在内。

除了溶液浓度和冷却速率或结晶温度等因素以外，一个决定生成的结晶的大小和复杂性的一个主要参数是预先存在的晶核的本质和数目。

非均匀的核(从聚合物中如残余的催化剂、或溶剂引入的杂质等)往往带有几处成核的位置，因而诱发多层薄片或复杂的结晶实体的生长。由于这些杂质耐受热，当聚合物溶液在结晶作用发生前加热时，因为绝大多数的核都是活性的，所以通常能生成复杂的和不规整的形态。

幸运地，用一种对结晶聚合物是特殊的热处理法能生产大量相对简单的核：这个方法叫做自植晶种(self-seeding)或按现在的命名法，可叫做自成核作用(self-nucleation)。

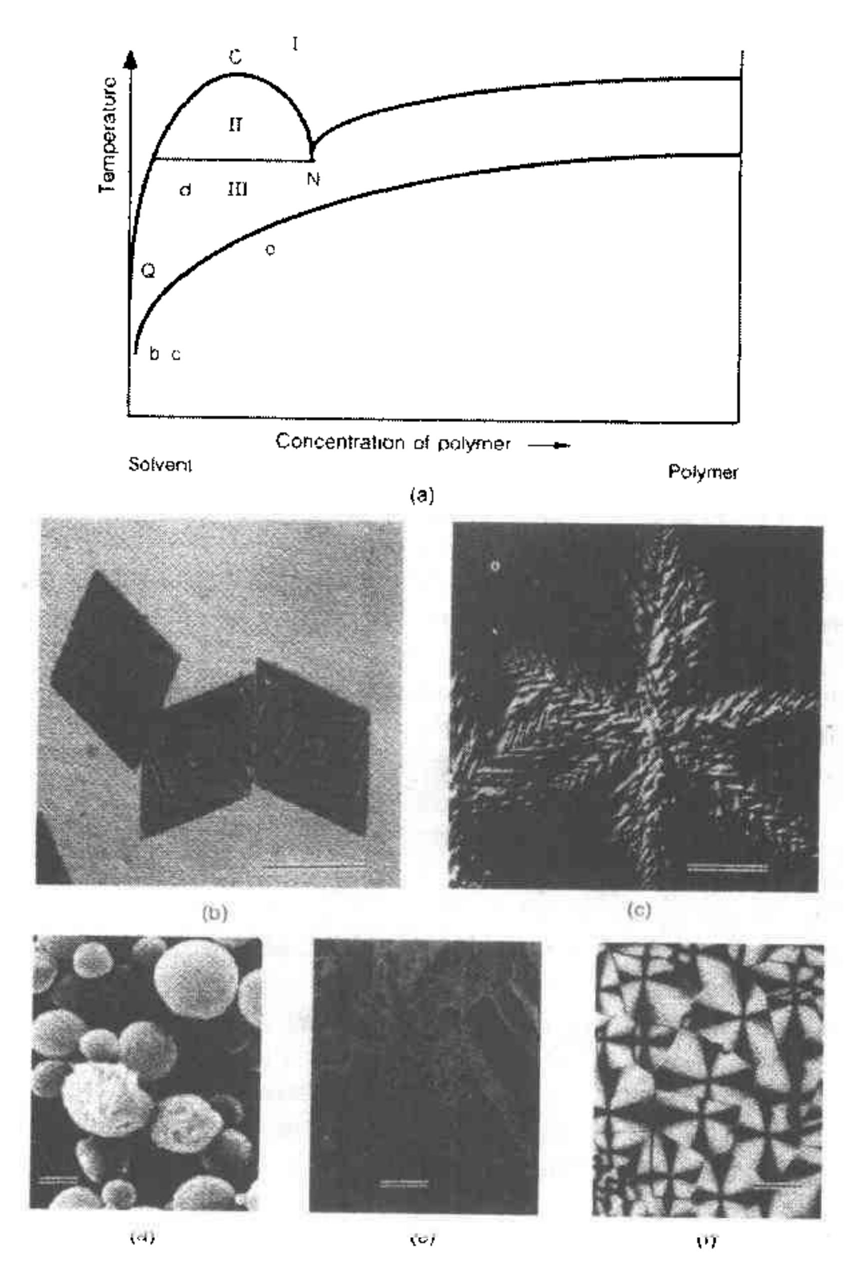
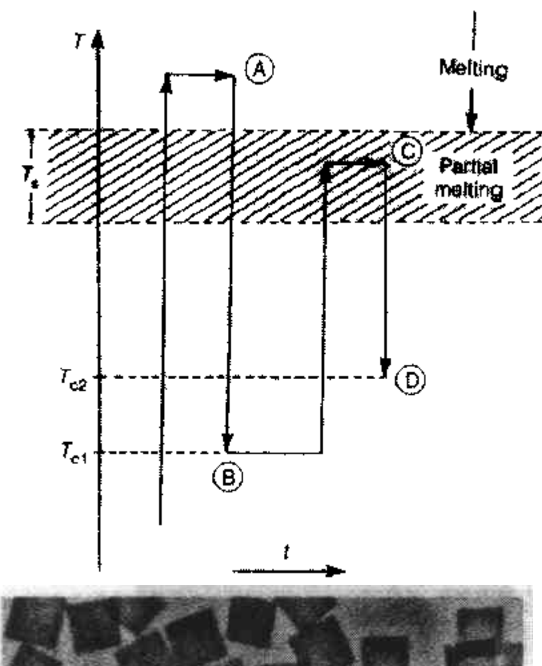


图3-3 (a)聚乙烯在良溶剂(底线)和不良溶剂(顶线)中的相图,和在标定的浓度和温度范围内(b~f)产生的典型结晶形态。在高温(I区)是均匀的溶液。对于良溶剂,在低温度能进行单晶(b)的结晶。其它更复杂的形态为树枝状晶(c)、轴晶(e)和在高的聚合物浓度或在整体中生成的球晶(f)。对于不良溶剂,发生了液-液相分离(Ⅱ区)。在进一步冷却时,这些液滴内的结晶作用会生成PE球状和结晶状的滴点(d)。请注意有些滴点的表面粗糙;它们含非均匀的晶核。标度线:(b)5μm,(c)30μm,(d)1μm,(e)5μm,(f)30μm

根据Blundell等(1966a)原先给的定义,自成核作用是一个(聚合物)溶液或熔融体被结晶性的碎片引发的成核作用。这些碎片是以前已长成的晶体在部分地溶解后或部分地熔化后仍存留在悬浮体中的。这个技术依靠聚合物的广阔的溶解范围和熔化温度范围(参阅图3-4),后者本身是与晶粒的广阔的热稳定性有关,并依赖于宽的分子量分布和结晶的



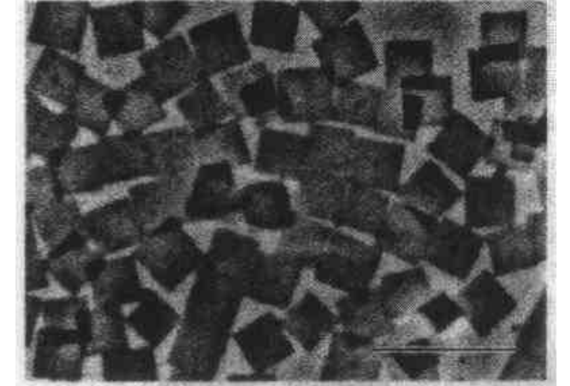


图3-4 自成核实验的原理和得到均匀尺寸的单晶（PEO-PS 嵌段共聚物的光学显微摄影）。标度线：20μm

尺寸范围和结晶的完整度（Sharples，1966）。

适用于溶液和本体聚合物两者的典型方法（图3-4）包括四个步骤：

——在 $T\gg T_f$ 时，开始溶解（或熔化）作用，

——在 T_{c1} 时，以一起始标准状态（initial standard state）开始结晶化作用，

——在 T_s 时，于溶解（熔化）范围内进行部分的溶解（部分的熔化）达 t_s 时间，

——在 T_{c2} 时，进行最后的结晶作用。

•p. 93•

对于聚乙烯，调整 t_s 和更重要的 T_s 可以得到高达 5×10^{14} 的核的浓度。这个数值是从最后的结晶大小测得的（Blundell 和 Keller，1968a）。

晶核的横向尺寸大约为10nm 或更小些。它们是由分子量分布中的高分子量尾端的分子所生成的。在静止条件下，发生在这些预先存在的核上的瞬时晶体生长会生成均匀尺寸的主要是单层的晶体，如图3-3b 和图3-4b 所示。这个均匀度很好的结晶群体使每一粒结晶几乎都可代表这个整体。同时，任何一种偏离于正常的情况是有其物理意义的（参阅3.4.2.2）。在原理上，这个技术可应用于包括共聚物在内的所有结晶聚合物。它的潜在能力确实已在涉及孪晶作用和生长动力学等方面的很多结构研究中被充分地利用过。

这个技术的一种延伸——只适用于溶液和对聚合物较少特殊性——是用一个不同实验中生长的结晶种植到一个纯粹的溶液中。在这个实验方法中，将一个预先已加热到 $T>T_m$ 的溶液（为了减少"固有的"核的数目，它们在本质上是不均匀的核）升到 T_c，当它一达到热平衡时，马上将另一独立实验中成长的结晶种植进去。这个方法有可能长出大的结晶或混合结晶。后者是由分子量不同的或结构不同的带有连续环的聚合物所组成。

这个自成核作用的进一步变化是发展了等时的修饰（isochronous decoration）技术，它是依靠突然改变溶液的结晶条件来实现的：在一给定 T_c 生长的结晶被用在同一溶液内，但在不同的 T_c 时生长结晶的晶种。正如 Dosière 等（1986）的工作所显示，在半径为1.5mm 的圆柱形筒内，结晶温度可以在20s 时间内变动5℃，使单晶的薄层厚度产生急剧的增加或减小。这一现象用电子显微镜的常规投影法就可以容易地观察到。

最近，Ding 等（1989）提出了一种产生聚合物晶核的新颖方法。它基于一聚合物溶液（这里用的是聚环氧乙烷）在快速淬火时会产生液-液相分离和聚合物小团的结晶作用。著

者们声称在这些条件下，这种小团是聚合物溶液在进一步植晶种的理想物。因为形成的结晶形态是复杂的，因而与惯常的自成核技术相比，它的总有效性和改进潜力还需要进一步评估。

3.3.1.3　其它的结晶方法

·p. 94·

如前几节所叙述的，基于热处理的结晶方法可以对结晶条件和形成的形态作最佳的控制。在较宽的范围内选用不同的结晶方法可以获得相当完整的结晶。

——由 Patel 和 Patel(1970)开发的方法是基于从一聚合物溶液中慢慢地拔出一玻璃载片。当溶剂在恒温条件下蒸发时，结晶作用就发生在相当薄的层面上。虽然生长条件是不明确的，但这个方法适用于包括前面提到的聚烯烃类在内的多种聚合物。

——将一种不良溶剂连续地扩散到聚合物溶液中，使化学势得以慢慢地改变[例如，水或乙醇在以酸性溶剂配成的聚合物溶液中，如三氟乙酸(TFAA)]，使挥发性的溶剂连续地蒸发掉(例如，TFAA 在 TFAA/三氟乙醇混合物中)或渗析一离子型溶液(例如，LiBr 溶液)。这些方法可以很好地应用在极性，强氢键结合的聚合物，特别是带短的亚甲基链段的多肽类和聚酰胺类。

总结一下，产生聚合物单晶的生长条件是与那些用于低分子量物质的极为相似。它们根据同样全面的基本方法，即，通过改变浓度、温度、溶剂本领等使溶液的化学位有一微小的变化。主要的创新点在于用热处理法使自身晶核(self-nuclei)可能得到控制，而实际上只有薄片的横向尺寸可在某些范围内可以加以操纵(通常在～1μm 和100μm 之间，即不超过二个数量级)而第三维—薄层厚度—仍保持在10～30nm 范围。

3.3.2　从熔体中长出片晶

在仿效熔体的特定条件下或直接从熔体中可以得到聚合物单晶。第一个方法要归功于 Keith(1964)，他使聚乙烯在一低分子量的链烷烃类稀释剂($C_{32}H_{66}$)中结晶，成为与聚乙烯的化学结构相同的，但熔化温度与粘度较低的结晶。因而结晶作用的条件仿效了聚合物的高分子量级分与作为溶剂的还熔化着的低分子量级分在一起时所经历的条件。由此产生的聚乙烯单晶展现出表征本体结晶化作用的明显特征，例如，凹凸透镜状的而不是菱形的外貌和链倾斜于薄片中。然而，使用不良溶剂(如正十二烷醇)也得到相似的形态，不过 T_c 相当高(Khoury，1979；Organ 和 Keller，1985、1987b)。

·p. 95·

从熔体聚合物的结晶作用中得到单晶是很罕有的。事实上，在通常条件下想看到成核作用所需要的过冷温度是十度或几十度，即在高的生长速率与单晶生长相互矛盾的一个温度范围。此外，在聚合物的本体结晶作用中存在着几个可引起无序的过程(例如，薄片的扭转)，产生了复杂的三维形态。因而，往往需要寻求慢的生长速率和薄的膜生长的一种结合。

利用本体或薄膜聚合物生长法产生的第一个单晶是属于具有"固有的"低生长速率的聚合物，因为它们有复杂的分子构造或大的侧链。玻璃化的全同立构聚苯乙烯的熔体，在淬火和溶解后，可以从周围的熔体中拔提出它的单晶(Keith 等，1970)。相似地，聚对苯二

甲酸丁二醇酯与聚四亚甲基醚乙二醇的无规嵌段共聚物，不论其分子如何复杂，能从熔体中生长出单晶来；实验已证明能结晶的聚对苯二甲酸丁二醇酯可按序列长度进行分级(Briber 和 Thomas，1985)。Magill(1964)报道了多角晶型的聚四甲基硅氧烷单晶。

从本体中生长单晶的更有系统的研究必须有待于自成核方法的进一步发展。控制好晶核的产生浓度就能克服在极低的过冷作用时的低的成核速率，即在一定的温度范围内，生长条件与单晶发育相一致。至今，已考察过的两个例子——聚乙烯和聚环氧乙烷——确实表明在低 T_c 时生成复杂的球晶织态结构，而在结晶温度范围的很高一端则生成薄片状单晶。在一相似的情况下，全同立构聚丙烯在160℃产生大量的几乎不含支叉的薄片(Bassett 和 Olley，1984)，在较低 T_c 时产生得更多(Olley 和 Bassett，1989)。要观察生成的单晶是困难的，因为它们被包埋在周围相同聚合物的基体中，它是在淬火所产生的快速结晶时变为固体的。染色法和蚀刻法可以采用(Bassett 等，1988)。相反的，快速淬火会诱发球晶的结晶作用并在结晶的边缘产生双折射外形。这种现象可在光学显微镜的偏振光中(Kovacs 和 Gonthier，1972；Labaig，1978)或有选择地溶解时观察到(DiCorleto 和 Bassette，1990)。

3.3.3 生物聚合物的单晶

链折叠的聚合物单晶说明使长链分子堆积的一个最见效的办法。因而，很多生物聚合物自动地选定片状形态或已经有片状形式就毫不奇怪了。它们之中最有特征的是多糖类、纤维素及其衍生物、各种各样的多肽类(Padden 和 Keith，1965；Keith 等，1969)，包括纤维状蛋白质类的结构模型(Lotz 和 Brack，1979)和抗生素(Lotz 等，1977)以及纤维状蛋白质类本身，诸如家蚕丝(*Bombyx mori*)(Lotz 等，1982)。所有这些单晶可以用熔化法或在合适溶剂(往往是极性的)中溶解，随后再冷却或渗析的实验步骤来获得。

·p. 96·

表明生物聚合物中有链折叠作用的最引人注目的例子属细菌类病毒的 DNA。大肠杆菌(E. coli)噬菌体 T2的头部是一个六方形的鞘，其中有一条长约60μm 的 DNA 单个分子。用一个渗透性的冲击(osmotic shock)使 DNA 释放出，可以看到其全貌(Kleinschmidt 等，1962)。从 X 射线衍射和双折射研究再结合头部的形状和 DNA 的分子长度，可以认为头部是由链折叠的 DNA 的“单分子单晶”所构成(Bendet 等，1960)。曾在试管中，利用中等分子量的，但其长度足以在直径为～1μm 和厚度为～15nm 的片晶(platelets)内建立链折叠的碎片，重复制成正六方形的 DNA 单晶(Giannoni 等，1969)。实验步骤的关键处是在 DNA 开始“熔化”的温度范围内加热，此时，DNA 的两股紧密结合在一起的链由于氢键被破坏(还未到变性阶段)而产生部分断裂，以致分离成独立的单股链。

3.3.4 单晶形式的聚合物

绝大多数的结晶性聚合物可以用至今已描述过的一种或多种实验步骤来制得其单晶。Wunderlich(1973，1976，1980)的一套汇编叙述了近50种不同化学结构的聚合物的实验条件，所产生的形态和一些结构分析：这些聚合物中有聚烯烃、聚乙烯类衍生物(醇，氯化物)，聚丙烯氰、聚丙烯酸，包括聚甲醛、聚氧乙烯在内的聚醚类、脂肪族和芳香族的聚酯类[例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯]，各种聚酰胺和多肽类，纤维素及其衍生物(例如，三乙

酸纤维素)。聚硅氧烷单晶(例如,聚二丙基硅氧烷$[Si(C_3H_7)_2—O]_n$)作为不含碳为骨架的一种聚合物也作了描述。

由Wunderlich编辑的书粗略地覆盖了自聚合物单晶出现后的头15年在该领域的研究成果。在早期,主要的目的是展示各种类型的聚合物产生链折叠作用的可行性和普遍性。然而,在较近的几年中,对于培养单晶的科学动机看来有转移:有鉴于链折叠作用的可能性已不再有疑问,培养出单晶的主要目的是把它作为分析聚合物的大量结构上的,动力学上的和热力学上的问题的一种方便的研究工具。虽然在较早期的研究中也明显地存在相似的动机,这种着重点的明显转移,正好表明了这一领域趋向成熟。几个这方面的应用将在下面几节中加以展开。下面的两节将论及结晶的芯和片层表面的结构特点,和单晶的这二种区域间的相互作用。

3.3.5 非折叠的或伸展链的聚合物单晶

除了上面提到的普通有链折叠的聚合物单晶以外,还有用不同途径制出的其它聚合物单晶的形态。这些形态所共有的事实是它们的链是完全伸展的或大致伸展的,使片层的厚度在微米范围内或缺少周期性。制出这些结晶所用的实验路线是相当专有的,不能推广到所有的聚合物。我们将逐个地介绍——一种单体在局部化学(topochemical)聚合反应中成为伸展链聚合物,高压下的结晶作用(主要是聚乙烯)和结晶的溶剂化物(crystal solvates)的形成。

·p. 97·

3.3.5.1 固态聚合作用

当聚合作用沿着单体结晶的一个很明确的结晶轴进行时以及聚合物的晶胞参数与单体的相近时,就能得到"真"的聚合物单晶纤维。因而,这种局部化学聚合作用能生长出聚合物单晶,它的尺寸与单体单晶的一样(可以是宏观的),其链长由这些尺寸所决定。一个较早的例子是三氧杂环已烷聚合成聚甲醛$(CH_2—O)_n$;然而,这个聚合物是不理想的,因为单体与聚合物的晶格间距有差别,得到的纤维的力学特性很差。

最著名的也是研究得最多的体系是取代的二乙炔单体结晶的固态聚合作用,生成了由伸展聚二乙炔链构成的结晶。已有相当多的工作针对这些体系的;读者可参阅Wegner(1979),Bloor(1982)和Young(1987)撰写的综述。

3.3.5.2 高压下的结晶作用

聚乙烯在高压下进行结晶能生成厚度在微米范围内的片晶,即受链折叠作用的影响大大减少。这个形态将在本书第4章3.5.6节和2.1.4.1小节、2.1.5小节详细研讨。在该处,流动相在片层加厚作用中所起的作用得以展开。

3.3.5.3 包合物和分子络合物

聚合物能同低分子量的有机分子形成包合物或分子络合物。典型的例子有PEO同链烷烃或脂肪链聚酯同尿素或全氢化三亚苯基,PEO同氯化汞(Tadokoro,1979;Farina和Di Silvestro,1980),和间同立构聚甲基丙烯酸甲酯同氯代丙酮(Kusuyama等,1983)。将已

取向的 PEO 样品浸泡在尿素的甲醇溶液中能形成 PEO-尿素络合物。络合物的形成产生一个宏观上的(≈1mm)单晶;将络合物放在一甲醇溶液中脱去尿素能复原到原来的 PEO 样品。络合物中的 PEO 链的构象基本上是结晶性 PEO 的构象(T_2-螺旋)。

在这些体系中,聚合物链被紧闭在由结晶性溶剂所建成的通道内。这个体系对研究离开它惯常的环境后的孤立链的性质、构象特性和活动性是理想的。

3.3.6 热致变的(thermotropic)和易溶的(lyotropic)聚合物

在聚合物的主链上带有刚性部分的是一类在技术上属重要的体系。在有溶剂时或加热时(相应于易溶的和热致变的聚合物),它们显示出液晶行为。这些体系通常不能形成层状的、链折叠的结晶。聚对-亚苯基苯并双噻唑是一个典型的刚性棒状易溶的聚合物,在溶液中它发展成层状的组织(Cohen 等,1982)。这个聚合物在溶液中逐渐吸收水分,并慢慢地凝固。结晶具有可与分子长度相比拟的厚度,并可能是由伸展链所长成的。此外,它们极可能是结晶的溶剂化物,即通过氢键使溶剂分子结合到聚合物上;已知有不少的刚性棒状聚合物有相似的结晶的溶剂化物结构(Iovleva 和 Papkov,1982;Gardner 等,1983)。

·p. 98·

热致变液晶聚合物的主链往往通过一柔软的间隔基(spacer)使它们比易溶的聚合物有更高的柔软度。当这种间隔基(例如一个链烷烃链段)有足够的长度时,就能产生链折叠作用并发展成层状结构,例如在退火时。液晶聚合膜的这种层状的修饰技术(lamellar decoration technique)(Wood 和 Thomas,1986)可用来测定液晶结构中指向物(director)的织构(Hudson 等,1990)。Kent 和 Geil(1991)报道了一种单晶的,它是主链中有 C_7的间隔基(即壬二酸酯)的热致变液晶聚酯。片层厚度是≈10nm,链长为≈80nm,而链折叠被认为是凹角的。

3.4 聚合物单晶的结晶芯

3.4.1 聚合物单晶的一般性质

3.4.1.1 模型纵览

最合宜在一开始就解释一下片晶的一般特性。从溶液中长成的聚乙烯单晶的主要特点可系统地表达在图3-5上。图上的结晶是菱形的,因为它是由一个正交的晶胞的四个侧向{110}生长面结合起来的。这结晶略呈角锥形和一个总体上像帐蓬的形态。聚合物链是平行于结晶的对称轴(晶胞的 c-轴)的,并在上面的和较下面的折叠表面上来回对折(折叠面正切于折叠),因而折叠表面比结晶芯稍欠有序。折叠结构、构象和取向的图解样式是较臆测的,只能作为评估这些特性的间接方法。由于后面将提到的理由(参阅3.5.4.4节)折叠被表示成或多或少地平行于生长面。它们可能将一生长面上的邻近链干(尖的折叠或简称折叠)或同一的或附近的生长平面(环)上的相隔的链干连结起来。链端用插入或冒出片层表面的纤毛(cilia)来表示。

·p. 99·

鉴于有些特征可能会随结晶条件而改变(结晶的三维形状,由生长条件所决定的总的

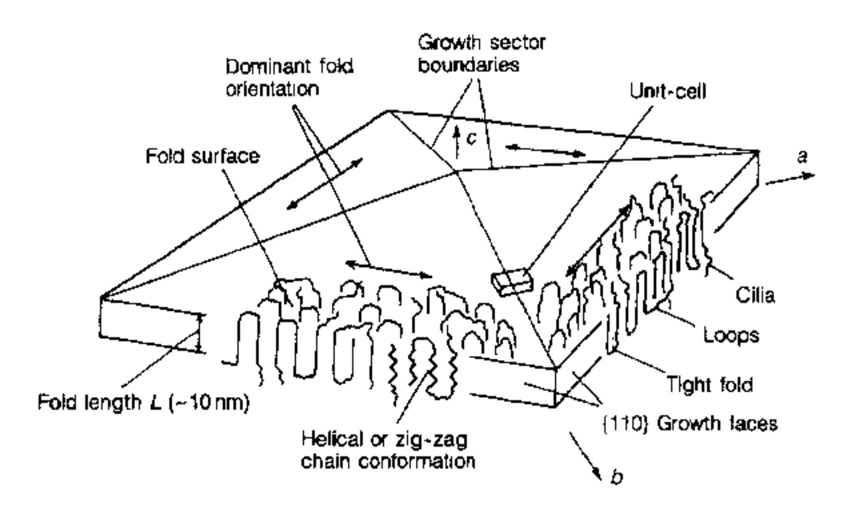


图3-5　具有分子构象主要特征的四扇形聚乙烯单晶的图解

几何形状)，聚合物单晶的形态和结构可用几个不变量来表征——一个片层厚度 l 的存在，结晶芯和欠有序的表面层的共存，导致一个 l 长(～1到2nm)的复合结构，在各种各样的生长扇面上折叠选择更好的取向。

结构虽然比低分子量物质的单晶要复杂，但它提供一种用以调和结晶的有序性与聚合物在结构上的多样式的很有效的方法，例如，它们的分子量分布。举一个例子，在图3-6上显示的结晶的横向尺寸为8μm×5μm，厚度约为10nm。它的质量是4×10^{-12}g；由2×10^{8}根链干(沿 PE 链的 c-轴看，它的截面积为38μm^2/0.18nm^2)。由于一根长度为10nm 的链干相当于～1000道尔顿的质量，该结晶是由分子量为10^4的～2×10^7条链构成。因而，它含有～4×10^7个链端和～1.6×10^8个折叠或环。它们被分在上面的与较下面的片层间。

·p.100·

上面的图式和数字说明聚合物单晶的结构分析必须在几个层次上进行：鉴于结晶芯的结构可以相当精确地加以分析，而折叠的表面结构只能获得一个平均的看法。此外，结构分析的一个重要方面涉及结晶芯与折叠结构及构象之间的相互影响和彼此的干扰。

3.4.1.2　基本的实验证据

聚合物单晶的分析和链折叠作用的确立都依赖于一种为大家所熟悉的方法。这个方法需要以链取向的测定和将分子长度与结晶中的链干长度进行对比作为条件。虽然这个实验证据可以用 X 射线衍射法(广角和小角的)测定一簇单晶来获得，但最生动的和最能说明事实的仍属能用亮场和暗场的电子显微镜法和适用于单个单晶的电子衍射法。用 TEM(透射式电子显微镜法)来观察厚度为10～20nm 的结晶确实是很理想的。

图3-6是用电子显微镜法研究聚乙烯单晶的一个最经典的实例，它显示出结晶的亮场显微图(a)。这张照片以暗的细槽为其特征，它大致平行于以(110)生长面为界的生长扇形中的(130)。细槽相当于一个布拉格衬比度，即相当于被物镜孔径挡住的那些结晶的面积。此外，可以从投影的长度测得结晶的片层厚度，假如这结晶用一种重金属(例如 Pt-Pd 合金)加以投影。

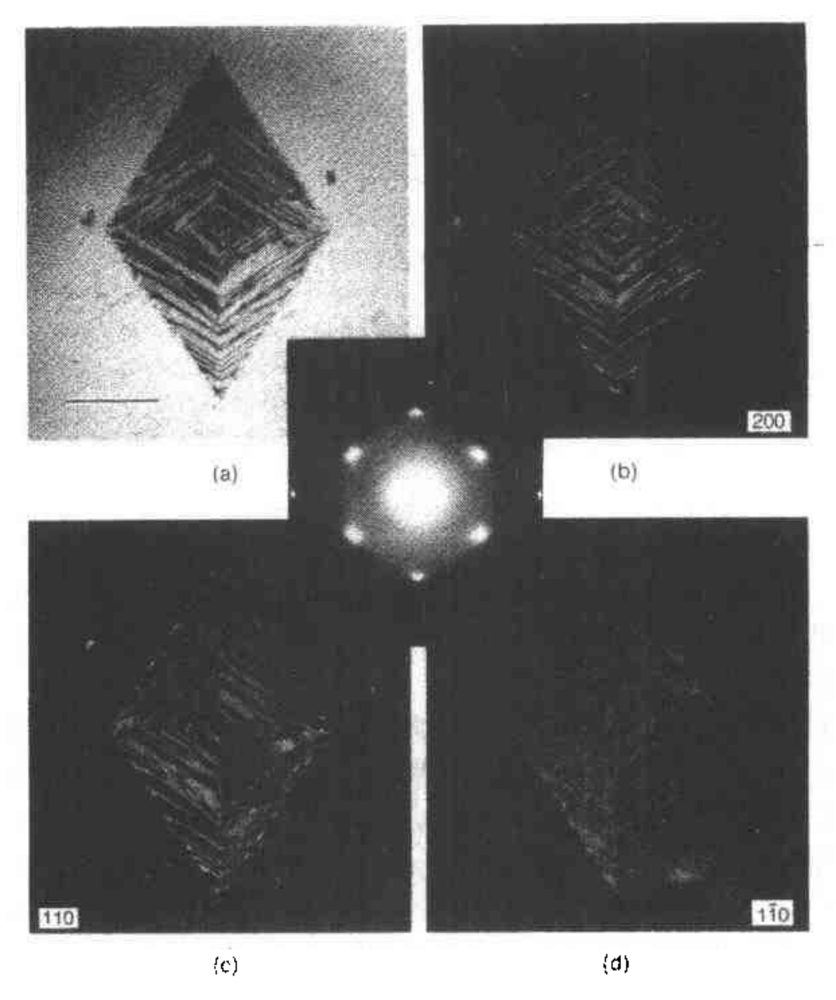


图3-6　聚乙烯单晶的电子衍射图像。中间的图是经过选择的区域。在亮场下看到的单晶(a)和从标明的衍射上选出的三个暗场下看到的单晶。要注意呈现出的扇形分割面，例如，(b)和(c)是有差别的，当衍射平面平行于或不平行于生长平面时。标长线：3μm

单晶衍射图像显示于图3-6的中间插图。它相当于晶胞的 ab 倒易平面(reciprocal plane)，即它只包含处于 PE 纤维图像(a-轴是垂直的)的赤道线上的衍射。这个图像清楚地证实电子向晶胞的 c 轴移动，即证实了链是垂直于结晶的宽广面上。将这种取向作用的信息，有限的片层厚度和从分子量推断出的分子长度结合在一起，就引出了链折叠作用这一概念。

暗场照片相当于衍射斑的放大。这些衍射斑是由(200)，(110)和(1$\bar{1}$0)平面上衍射出的电子所形成的(图3-6b，c 和 d)。它正好补足了亮场照片的不足，因为暗场照片是由(a)中“失去的”电子所组成。由暗场照片传达出的信息加强了扇形分割的情况[比较一下(c)和(d)]；衍射反差的起因，将在下面有关于它与单晶的总的形状的关系中来加以分析。

3.4.2　片芯与结晶缺陷

聚合物单晶提供了一个方便的和相当难得的机会来观察沿着链轴的晶格，即与通常用机械办法(拉伸法等)所产生的纤维取向成直角。因而，它们为研究结晶结构、缺陷、形变

的影响等方面提供了一个合适的材料。

·p.101·

聚合物在晶胞水平上的结晶学将在3.7.1节中来考虑。这里我们谈一下：

——可能会影响结晶结构的各种各样的缺陷，基本上有两种类型：(1)结晶学上的缺陷，如孪晶、刃型位错或螺旋位错。这些位错在非聚合物的结构中有极相似的东西；与聚合物的种类相联系的原有特性，在合适时会加以强调的。(2)由片层表面上存在的折叠或特殊的生长条件等引起的形变作用。

——单独的薄片内的聚合物总构象(例如，晶芯中属于同一分子的链干发生分离)。

3.4.2.1 刃型位错

刃型位错相当于一个或多个结晶学上的平面的产生或消失。

评估刃型位错的存在和浓度的一种方便的方法是观察由两个重叠的和稍转动的结晶所产生的叠栅图像(moiré pattern)(图3-7)。叠栅条纹突然终断表明有刃型位错的存在。

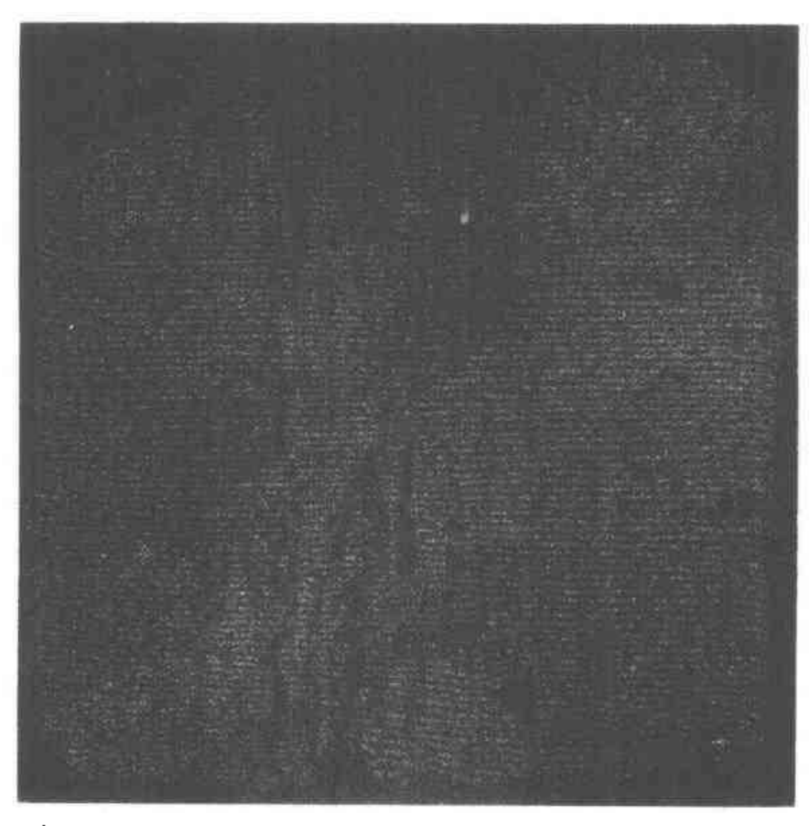


图3-7 重叠在一起的PEO-PS嵌段共聚物单晶的叠栅图像。请注意刃型位错在这个结晶中事实上是不存在的。在结晶的中心处可以看到终断的条纹(取自 Lotz 等，1966)

刃型位错的浓度当然会随结晶条件而有明显的变化，并在退火时增高，但在有些单晶中，它是异常低的。聚乙烯的典型数值是$10^{11}m^{-2}$，而且大多数的位错是由折叠平面的产生或消失所造成的。此外，在退火到95℃时，位错浓度会增高10^3倍(Holland，1964)。聚4-甲基-1-戊烯单晶有相近的浓度；聚甲醛有较少的位错并且较多地存在于扇面的边界附近(Bassett，1964)。叠栅图像曾用于研究PE单晶在退火时的结构变化(发生刃型位错)(Abe

等,1970)。

•p.102•

3.4.2.2 孪晶

孪晶,正如在低分子量的结晶中一样,是聚合物结晶的一种最普通的缺陷。孪晶是在生长时诱发的或由形变造成的。反射孪晶(reflection twin)是指在已成孪生晶体中的孪生平面引入了一额外的对称要素,而旋转孪晶(rotation twin)是指结晶的两个部分在一个轴的周围旋转,该轴可能是或不是晶格的一个对称要素(Barrett 和 Massalski,1966)。沿着链轴,通过逐次的晶胞的分子连接严重地限制了聚合物的可能孪生方式的数目和频率。

Bevis(1978)认为有可能存在孪晶平面,它们或者避开或者发生一种分子取向上的改变(被称为不变的链轴和链轴旋转孪晶)。近来,Martin 和 Thomas 对这个分类法作了扩充,他们提出在伸展链聚合物中可能有晶粒边界(grain boundary),还包括晶粒间的轴向平面和横向平面的看法。可能存在孪晶平面当然与聚合物中的孪晶有关。在本章中,将从反射孪晶和旋转孪晶来说明孪晶的生长并对它们的规格进行分析。

由形变引起的孪生将在3.7.3.2节中介绍。

反射孪晶是聚合物结晶中最常见的而且在事实上也是目前顾及到的唯一的一种。它们是分子主干沿着成对组分的接触面的正规堆积受到一种扰乱。这种扰乱的程度是相当小的,因为不当的取向作用仅仅涉及一条往往呈圆柱形的链沿着取向轴作一旋转,从而使聚合物中的孪晶的组成平面平行于 *c*- 或螺旋-轴,即成为 *hk*0孪晶或链不变的(chain invariant)孪晶。

单晶用于研究这些孪晶是很合适的,因为我们是从平行于孪生平面的方向来进行观察的。当孪晶的生长习性有别于非孪生的结晶时(有意识地选择生长条件能增强这种差异),对研究更为有利。孪生作用的研究要依靠选区电子衍射法(selected area electron diffraction);用暗场显影法可以看到孪晶的扇面和甚至孪晶平面。用自成核法的一个变种可以使孪生结晶的比例明显地超过它原来存在的(Blundell 等,1966a)。当高度无序的晶体(在溶液快速淬火开始时产生的)被用作自成核法的原材料时,由此得到的粒子数中的孪晶与复式孪晶(multiple twins)的比例会明显地增大:聚环氧乙烯(PEO,[$-CH_2-CH_2-O-$]$_n$ 可高达~50%,而自然存在的则小于5%(Kovac 等,1969)。

聚乙烯的孪晶习性已有过报道(Blundell 和 Keller,1968a;Wittmann 和 Kovacs,1970),还有聚环乙烷(Kovac 等,1969)、聚乙烯醇(Tsuboi,1968)、全同立构聚丙烯(iPP)(Kojima 等,1967)等等。然而,后来的研究涉及薄膜生长并描述了不少孪晶,它们并不对应于低指数孪晶平面,而且在正常的晶体生长中是不多见的。iPP 的结晶形态实际上被另外一种孪晶样式占了优势,即旋转孪晶型。

•p.103•

PEO 的孪晶和复式孪晶是研究得最多最深入的。PEO 结晶成单斜晶胞,在链轴投影方向,它为$2a\sin\beta=b$。可以识别出两种孪晶式样:(120)孪晶有最紧密堆积的结晶平面,它也是主要的生长面;而(100)平面的成孪组成在 *a*-轴镜面对称倾斜方面是不同的。这两个孪晶平面相互成45°并成为 PEO 单晶的对称平面,该单晶是正方形或切去顶端的正方形。因而,它们有助于系统地分类。已发现有14种可能的孪晶和复式孪晶,构成了与它们毗邻

的孪晶成镜面关系的8种扇面(sectors)(图3-8)。利用上面提到的经改进的自成核技术,从衍射图与暗场和亮场电子显微术中观察到14种可能的孪晶样式中的13种并作了表征。

对聚乙烯的孪晶和复式孪晶的系统研究(Wittman 和 Kovac,1970),证实 PE 有两种孪晶样式:(110)和(310)。这些孪晶样式可以根据 Friedel 的孪生规则,留意 PE 的正交形晶胞与一个六方形晶格的非常相似性使之合理化,因此两种孪晶平面相当于假六方形堆积的两种紧密堆积平面(图3-9)。然而,PE 的晶格稍偏离了六方形对称性,不能像 PEO 的情况一样,按系统分类法将其划为复式孪晶。已观察到复式孪晶由六个不同的扇形所构成。(110)孪生作用导致很细长的结晶条,因为孪晶平面将成为孪生组分(twinned constituents)的一处连续成核的场所(参阅图3-9a、b)。(110)孪晶的这个特性被用于评估聚合物的结晶理论(参阅3.7.2.3节)。

·p. 104·

最近报道了一项关于聚4 甲基-1-戊烯(P4MP1)孪晶的出色工作(Pradère 等 1988b)。P4MP1的多晶 Ⅱ 型的单晶是正方形,但它是由严密划分的微域所组成,因面产生了不同.即对称的电子衍射图像。暗场影像说明微域的形状、大小和数目对于各个晶体可能都是不一样的。正如著者所建议的,孪晶样式可能意指相同的螺旋,但有相反的 c-轴(链轴)取向。换一种说法,它意指微域含有相反旋转方向的螺旋(即右旋转的或左旋转的)。不管是那一种情况,在这些 P4MP1结晶中,孪生作用以一种比绝大多数聚合物通常还要高的频率自动地发生。

图3-8　PEO 复式孪晶的理论说明。非孪生的结晶(顶部,点线表示生长扇面的边界)以及由所有能想到的(120)和(100)孪晶平面(用相应的实线和虚线来表示)结交而成的14种简单的和复式孪晶。箭号表示单斜晶胞中 a 轴的斜坡(取自 Kovac 等,1969)

·p. 105·

倘若链要向结晶中的垂直表面倾斜,$hk0$型的孪生作用或"c-轴不变的孪生作用"可能会导致三维结构,Pradère 和 Thomas(1989)报道了 α-相聚对亚二甲苯基(PPX)孪晶中这种三维结构的发展。鉴于 PPX 能耐电子光束,曾用 HREM 对孪晶的边界进行了观察;看到了扇形中的(020)晶格条纹和接近孪晶边界的(110)扇面。

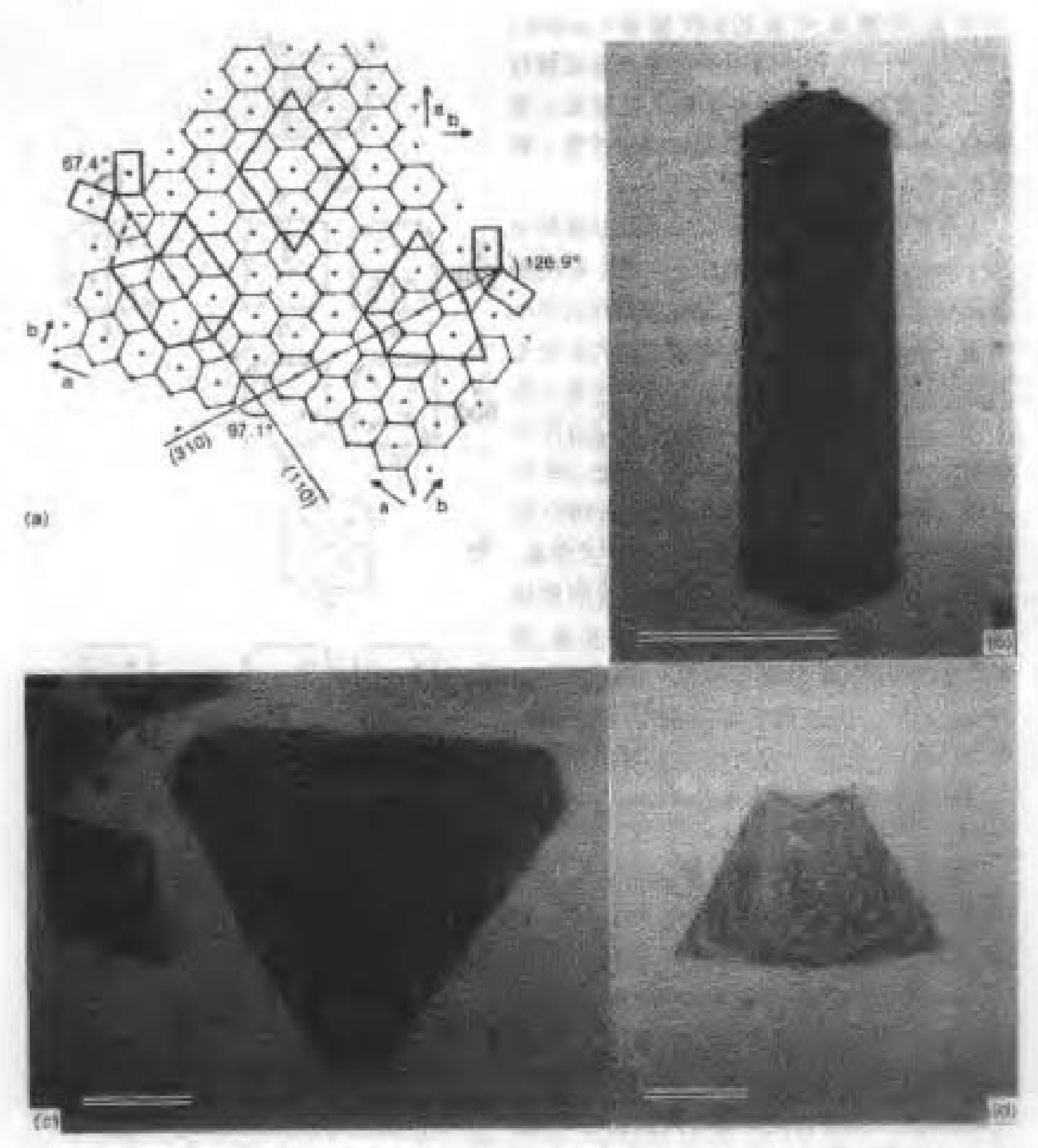


图3-9 (a)用正交形晶胞的六方形近似法示意的PE的两种孪晶样式，简单孪晶(b)和(110)复式孪晶(c)以及(310)复式孪晶(d)。由于凹角(reentrant angle)的存在，生长速率会沿着(110)孪晶边界而加快。标尺线，5μm

具有 *hkl* 型孪晶平面的反射孪晶，即该平面与链相交成一角度，通常不能指望从溶液中长成的单晶中得到。曾有过报道，一种聚二乙炔的衍生物的单晶有这种孪晶平面(Young，1987)。链取向的改变是与在一连串的反式构象中引入一个单一的旁式构象有关的，这种缺陷在毗邻链中的交错自然地会产生一个 *hkl* 平面，它具有一个孪晶平面的全部特征。然而很清楚，这些孪晶平面的可能存在被链构象和链堆积的要求所限制，这些要求是由穿过孪晶面的分子连结所确定的。

旋转孪晶是以孪晶组成之间的 *n*-重轴的对称性为其特征。在聚合物结晶中，当对称轴的取向与链轴成一定的角度，则与孪晶有关的组成中的链取向就不再是平行的。因为聚

合物生长成薄片状，旋转孪晶显露出有恒定角度的成套片层。

·p.106·

在聚合物旋转孪生作用方面最常谈到的一个例子是在全同立构聚丙烯的 α-晶相中发生的所谓片晶的"十字交叉形"(cross-hatching)。本体和溶液结晶法得到的 α- iPP 的形态是以反复的片晶分枝为其特征，片晶的平面相互成～100°的角。溶液结晶法生成的形态为"四角形的"(Khoury，1966)(图3-10)。Khoury 指出总的形态可用沿着晶胞〈101〉方向的二重旋转孪晶来表示。分枝化的分子分析(Lotz 和 Wittmann，1986)表明它是与 α-iPP 条状结晶(010)生长平面中的相同旋转螺旋的堆积要求有关。晶体结构要求在相连的(040)平面中的螺旋的旋转方向是交替的。当这种交替性没有被遵循，那么作为基底平面的同向旋转的螺旋将采取以它们的轴与基底的 a-轴(而非 c-轴)相平行的方向来取向，并在母片晶上开始了一个新的片晶的生长，并以单斜 β 角(即99°)取向(图3-10b 和 c)。这个分子分析可称为均一取向生晶或自动取向生晶的情况；按 Martin 和 Thomas(1991)命名法所定名的这种旋转孪生或"横向链旋转"也能很好并更简单地用于分析。Khoury(1966)指出孪晶平面是(010)和孪生组分中的共有轴是〈101〉。从结构上来说，它们相当于在接触平面内具有强的结构特征的对称轴，即根据生长面的不同，可以是成行的甲基或菱形列阵的甲基(图3-10c)。必须要加以说明的是这种具有结晶学上规整性的堆积方式的重复出现，构成了 γ 变体 iPP 的原来结构的重要特征。这是一个聚合物结晶中含非平行链轴的第

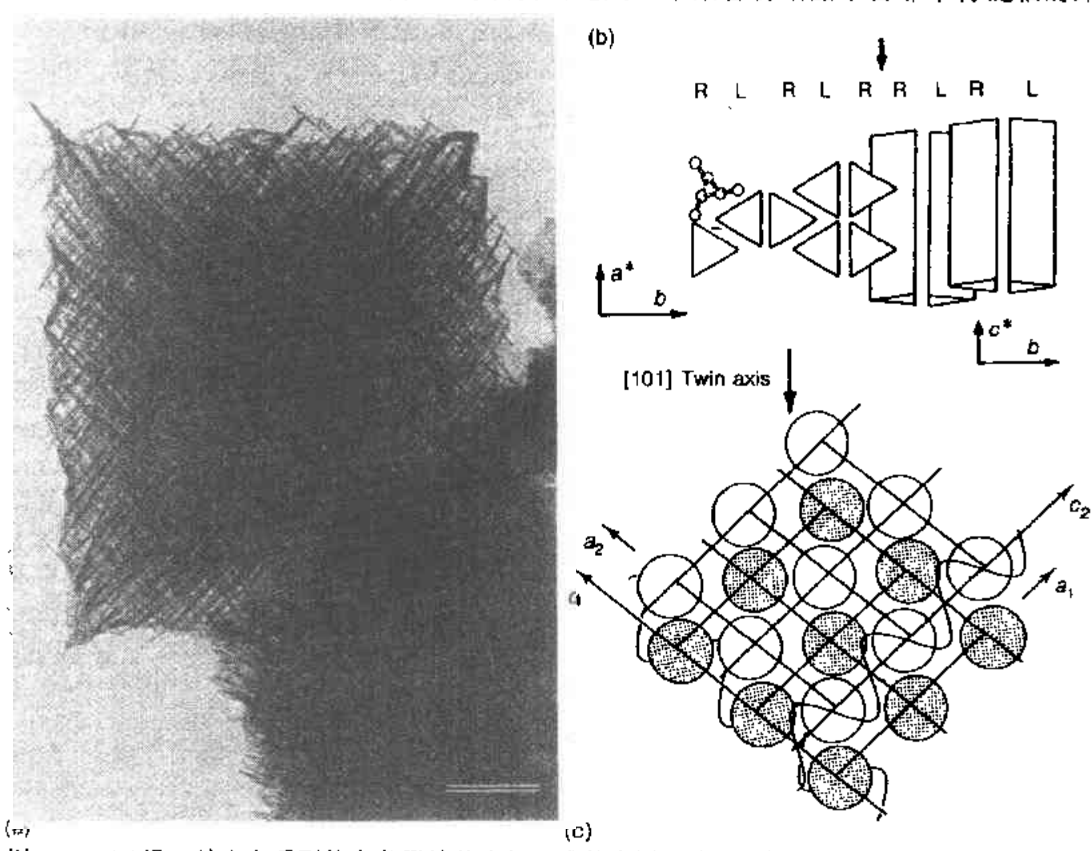


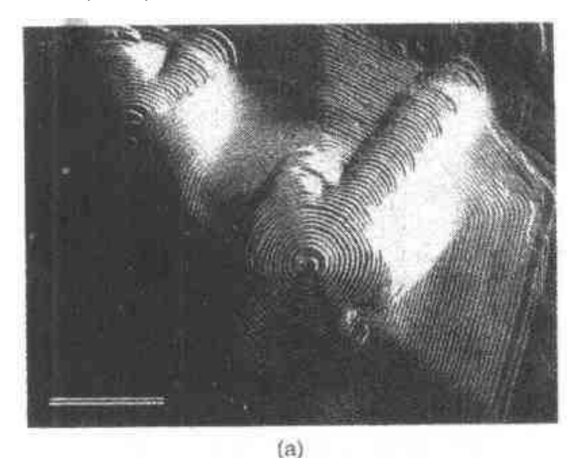
图3-10 (a)沿 b 轴方向看到的由条形结晶交织而成的全同立构聚丙烯四角晶结构(取自 Khoury，1966)。标长线：0.5μm。(b)分枝化的分子起因与同向旋转的螺旋的堆积的关联[R 和 L：右旋转和左旋转的螺旋；结晶的方向：在直接的(b)和倒易的(a^*，c^*)空间]。(c)甲基侧链在接触面上的相互交叉(阴影的和非阴影的基团属于不同的层)它们起因于围绕着〈101〉轴的旋转孪晶

一个例子(Meille 和 Brückner,1989)。

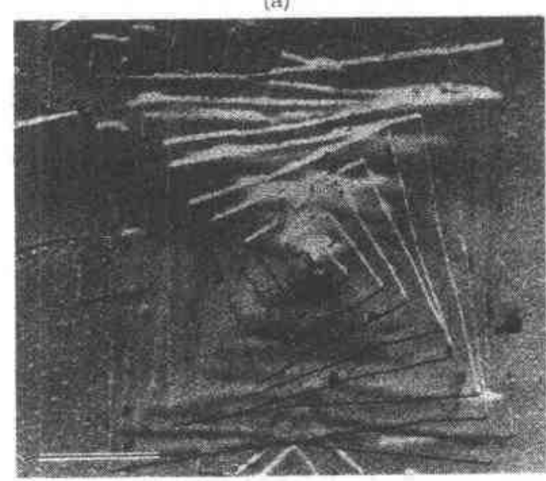
在聚合物科学中很少考虑到旋转孪晶会导致非平行的链轴。虽 iPP 的 α-相提供了说清重复出现片层分枝的证据,在聚合物领域中还知道有其它结构是带广角片层分枝的(不多见),如聚酰胺结晶,因而值得按照这个分析重新进行考察。

·p.107·

上面的例子说明不同旋转方向的螺旋的堆积会产生两种不同的结晶学上的响应:一种反射孪晶(对 P4MP1中有孪晶平面的一种解释)和全同立构聚丙烯的一种旋转孪晶。在这两种情况中,两相间的接触被限制在一个孪晶平面。对于旋转孪晶来说,它的表面粗略地等于片层厚度的平方,即 L^2。间同立构聚丙烯单晶的最近分析显示出对映结构的螺旋的堆积属于一种较弥散的和扩展开的形式。sPP的链构象是基于一条 ttgg 序列,同时,右旋转和左旋转的螺旋是等能量的(isoenergetic)。由同手性的螺旋,或反手性的螺旋的交替层所形成的晶胞具有相似的正交形的对称性和参数,但前者是中心对称的而后者是以面为中心。因此,一个附着在一生长面上的螺旋的位置是由螺旋的旋转方向和底物所决定:两种可能性,相隔半个晶胞是可能的(Lotz 等,1988)。在高温,只能观察到以面为对称中心的晶胞的堆积,但在降低结晶温度时,会产生两种堆积的混合状态。这种状态被颇为奇观的衍射效应所证实(Lovinger 等,1991)。



(a)



(b)

图3-11　聚合物片晶的螺旋位错。(a)在一个由一次折叠变成链伸展的生长过渡区内长成的薄膜形 PEO(分子量为6000)。较厚的隆起部相当于伸展链,低层到高层有图3-22的几何形状,T_c = 59.39~59.45℃(取自 Kovacs 和 Straupé,1980)。标长线:5μm。(b)从二甲苯溶液长成的 PEO-PS 嵌段共聚物结晶中的双螺旋位错。请注意将连续梯台的有规则的旋转与片晶表面上的无序界面联系起来(取自 Lotz 等,1975)。标长线:1μm

3.4.2.3　螺旋位错

在聚合物结构中,螺旋位错是一种最重要的缺陷。它们是本体结晶作用中片晶增长的主要特性。聚合物中的螺旋位错的原始特征在于决定位错幅度的 Burgers 矢量等于片晶的厚度,因而包括结晶芯和两个折叠表面:整个片晶充当了结构单元。这一点与低分子量物质形成明显的对照。低分子量物质的 Burgers 矢量大小可以小到只有一个结晶学上的重复距离。此外,在螺旋中的聚合物片晶的折叠表面禁止连续层之间有结晶学上的联接,虽然它们的表面是接触着的:因而,唯一的结晶学上的联接是通过片晶的心层和在螺旋中心环绕着位错线矢量盘旋(它是平行于链轴)(图3-11a)。缺少表面接触会引起连续

层在螺旋中产生惊人的旋转，这种现象在其它体系中是没有的。旋转作用总是与基部的结晶的角锥体习性联系在一起的，同时螺旋的生长发生在角锥体的凹面部分（里面）；由此，连续层总是在螺旋上卷拢。这种螺旋位错已有Keller(1967)作了详细的分析。

3.4.2.4 局部缺陷

在这个标题下要讨论的缺陷不会或只是勉强地影响到链在结晶内的位置。它们包括在链中由于化学上的、构象上的或构型上的不规整性造成的所有的缺陷。这些缺陷的例子可以是

——出现在一头对尾序列中的头对头缺陷，例如，在聚偏氟乙烯(PVDF)中：

$$—CH_2—CF_2—CF_2—CH_2—CH_2—CF_2—$$

——在有规立构（可以是全同的或间同的）聚合物的严格立构规整度中偶然发生的偶然事或偏离了构象的规整性。这类缺陷中最经典的和研究得最深入的是所谓的“扭结(kink)”，它是由于在一条全部为反式构象的链中ttttttttttttttttttt引入了g和g^-构象(Pechhold，1968)：

$$\text{ttttgtg ttt} \quad 或 \quad \text{ttttg}^-\text{tgttt}$$

这种被称为2g1型的扭结是由于紧接扭结～0.22nm处产生一链轴的位移和相对于伸直的链干产生一长度为0.126nm的收缩（考虑的是聚乙烯类结构），即大致是亚晶胞(subcell)尺寸的$c/2$。因而，它是在链沿着链轴产生一平移时发生的一种缺陷，如同在退火时发生的一样。

·p.108·

进一步引入旁式键会使缺陷对侧的链轴产生更明显的和更大的位移。这些缺陷中显得突出的是所谓的割阶(jogs)。它是由链的两个不同的链段沿着a或b晶轴占据了两个不同的结晶位置所造成的。可以设想，割阶可能与处在结晶芯中的一个链端有关。这些缺陷已有Reneker和Mazur(1988，1991)全面描述和分析过。

不论它们的结构如何完善，链端是潜在的聚合物结晶学上的缺陷。假如它们被系统地引入到结晶的芯中，它们会明显地影响结晶的秩序。

取用标明在PE单晶（图3-6）上的数值，可以看到分子量为20 000的链可建成20条长为10nm（或分子量＝1000）的链干，每条有二个链端。换句话说，每一条链将受到最近邻或其次近邻的链端的影响。考虑到分子重排与这些缺陷（位错等）有联系，每条链会受到影响。可以想象的，通过在结晶中使链端成对地结合起来，或更现实地使链端集中在片晶表面上成为纤毛(cilia)，就能减弱这种影响。

在晶格中引入能影响到链的外形和截面的化学不规整性，就会产生一种更为严重的点式缺陷(point defect)。乙烯-丙烯共聚物提供了一个最生动的实例，该共聚物实质上是一种偶而带有甲基侧枝的聚乙烯链：

$$—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_2—$$

甲基侧枝的含量通常是低的（＜30/1000C原子），但这种不规整性却对结晶的形态和结构造成引人注目的后果(Khoury和Passaglia，1976)：从衍射点的扩大蔓延可证明随着

a-轴的增加，改变了晶胞的参数，随着不规则生长面的发展和较多粒状(grainy)区域的形成，明显改变了生长习性。这些现象必然与引入化学缺陷到结晶结构中有关，虽然有不少的技术说明甲基被排斥于片晶表面之上或表面之内。这个迹象的主要部分是由化学刻蚀法和用化学剥离法去除片晶表面或用各种化学试剂有择地改进片晶表面(聚烯烃类用酸性试剂或氧化剂)时产生的。可参阅 Patel(1980)的综述。

•p. 109•

与线式缺陷(line defect)(例如，刃型位错)相反，局部缺陷不容易检出因此也不容易分析。因而，绝大多数的技术需要依靠综合的特性(例如，缺陷(deficient)形态)或晶格的疵点。对晶格无序的最直接证明是用 Scherrer 形式分析从 $hk0$反射时的变宽得到的。它表明聚乙烯单晶的结晶联接的横向尺寸为～30nm。然而，反射变宽是将局部和线式缺陷以及更重要的晶粒间界三者的贡献合并在一起。已报道的本体聚合物和单晶的小区域的尺寸似乎与观察到的有矛盾，例如，用暗场电镜法未观察到镶嵌块结构的迹象来评估，发现在单晶中结晶规整的区域要大得多(Thomas 等，1974)。Harrison 等(1976)对 X 射线变宽(链倾斜，片晶厚度)的可能几何学上的原因作了进一步的重新评估，他们的结论是镶嵌型的 X-射线条的变宽是几乎没有的，因而在聚合物结晶作用中镶嵌型结构是不常发生的。

晶格缺陷对晶体结构的影响已有 Hosemann 及其同工作者(例如，Hosemann，1972)依据次晶态(paracrystalline state)进行过分析。这种晶态是建立在一般物质，特别是聚合物的块状(blocky)特性基础上的。这个分析包括了将平行于链轴方向的晶格疵点与结晶聚合物的片层结构联系起来以及将横切于链轴方向的晶格疵点与在该方向的链间力比较弱相联系起来。

这些研究促进了线形低密度聚乙烯(LLDPE)的工业化发展。这种 PE 的短支链是在合成时，有目的地加入了丙烯、丁烯、己烯和辛烯单体后生成的(请再阅第4章4.3.4.2节)。沿另一条不同的路线，氢化聚丁二烯或聚异戊二烯提供了一种具有已知分子量与分子量分布(M_w/M_n≈1.2)和支链含量和长度已清楚知道的聚乙烯样品(请再阅第1章)。

•p. 110•

3.5 片晶表面

3.5.1 纵览和争论点

认别聚合物单晶的关键特征在于它存在两个折叠表面把结晶芯夹在中间。从通常的结晶学的意义上来说，片层表面实质上是一个没有可辨认的结构薄层，虽然它的组织和厚度可以随结晶条件、聚合物等而有所改变。只有极少数几个探察方法能勾划出这种局部的部分有组织的结构，所以对片晶表面的研究仍属一个艰巨的实验挑战。这些难处随着原子力和扫描隧道显微术的发展，会得到部分克服。

由于缺少明确的实验技术，对于折叠表面结构的绝大多数见识只能来自间接，因而为推测或提出一种领先的观点留出了广阔的余地。多年来折叠表面一直是激烈辩论的中心。一方面聚合物结晶的规整度和完善性，有力地表明它的表面是高度规整的。另一方面，聚合物链在熔融体或溶液中呈现出众所周知的无规线团构象，看上去是与结晶作用时要求

严格的有秩序相互矛盾:即便在结晶芯中链干是有序的,但一条特定链中的各种各样的链干以原先的无规线团构象的习惯方式分布在该结晶中。转过来又意味着,这些链干间的联结(它构成折叠表面)与方位角的取向没有联系,当然也就没有结构可言了,即在特性上属无定形的。有两个折叠表面模型,在其极端的形式中已是众所周知,即所谓的相邻再入(adjacent reentry)和接线板(switchboard)(具有接线和插座的老式样)。

大量的研究致力于解决这个问题。事实上,它是 Faraday Society 召开的一个会议的主题,这个会议仍被认为是一个里程碑(Faraday Discussions of the Chemical Society, Vol. 68, 1979)。请注意,它是 Storks(1938)首先建议后约40年后和 Keller(1957)的论文发表后的22年所召开的会议。Keller(1991)的个人传记中有此记载。

·p. 111·

聚合物结晶的实在折叠表面是这两种极端观点之间的一种完全可行的折衷办法,根据结晶条件的不同产生明显的变异是极可能的。

从一开始,就知道主要的论点是:

——可想像到单晶只能由尖锐折叠所构成(偶尔具链端)。更正确的理解需要用合适的模型(例如,环状聚合物)和还需要大量地依靠分子模型化和对可能的折叠进行构象分析。

——包括直接的密度测量法在内的各种不同方法表明结晶度亏缺10%～20%,该聚合物就不属于结晶性的(根据聚合物种类、结晶条件和实验探测,该数值可明显不同)。在片层结晶芯中,由于它的规整性,就不存在结晶度的欠缺问题:因而它存在于表面附近,即可能与折叠有关。单以空间排列为理由,单晶的表面就不可能只由圈圈所构成(即应包括毗邻链干间的尖锐折叠)。Frank(1979)提出了最为生动的论点:当链离开结晶时,链的方向就产生了无规则的分布,还由于躲避因素(为了避开邻近的链需要偏向)和后退(链部分地回到结晶的表面)的缘故,使结晶表面附近的无定形区挤得水泄不通。

针对这些因素就需要在毗邻的链干之间引入一定比例的尖锐折叠来缓解空间的紧张状况,不然它们会使链明显倾斜,即折叠表面以比观察到的要大得多的角度向链干方向偏斜。

在布置好这场所后,我们来考察:

——要对紧贴的折叠(即,毗邻链干间的短和紧凑的圈)的理论模型和实验上的支持加以分析,鉴于这些主要是对 PE 的分析,因而要考虑施加在折叠上的其它约束,例如,左旋转和右旋转的螺旋在结晶结构中的分布。

——从实验上证明单晶中有较大份额的非结晶物质。

——用现成的模型聚合物和实验技术,从实验上证明折叠的结构和组织。

最后还要分析折叠表面对单晶的结构和性能的影响。

这里只简单地提了一下经典的知识(即可以自 Far. Disc, 1979中能找到的);更近期的结果还有更详细的发展。

3.5.2 尖锐折叠

一些从溶液中长成的聚乙烯结晶达到了完整无缺的状况,说明折叠对晶格没有或极少产生干扰,这些观察结果说明在折叠表面极可能有尖锐的折叠和它们有规则的排列。

3.5.2.1　计算的模型

·p.112·

尖锐折叠的早期模型认为金刚石晶格中的碳原子间的距离最短，使它能以4.45Å的距离倒转过来[在(110)生长平面上两个链干间的距离]。不少人利用构象能分析技术对折叠结构和构象提出了许多更复杂的处理方法(McMahon 等，1967；Petraccone 等，1972；Oyama 等，1973；Davé 和 Farmer，1988)。这里利用 Davé 和 Farmer 最近提出的方法，因为它包括了形变的各种各样的可能形式(内旋转、弯曲、键的伸展和压缩)并允许折叠可以偏离结晶学上固定的位置，可以从结晶中突出来或回进去。

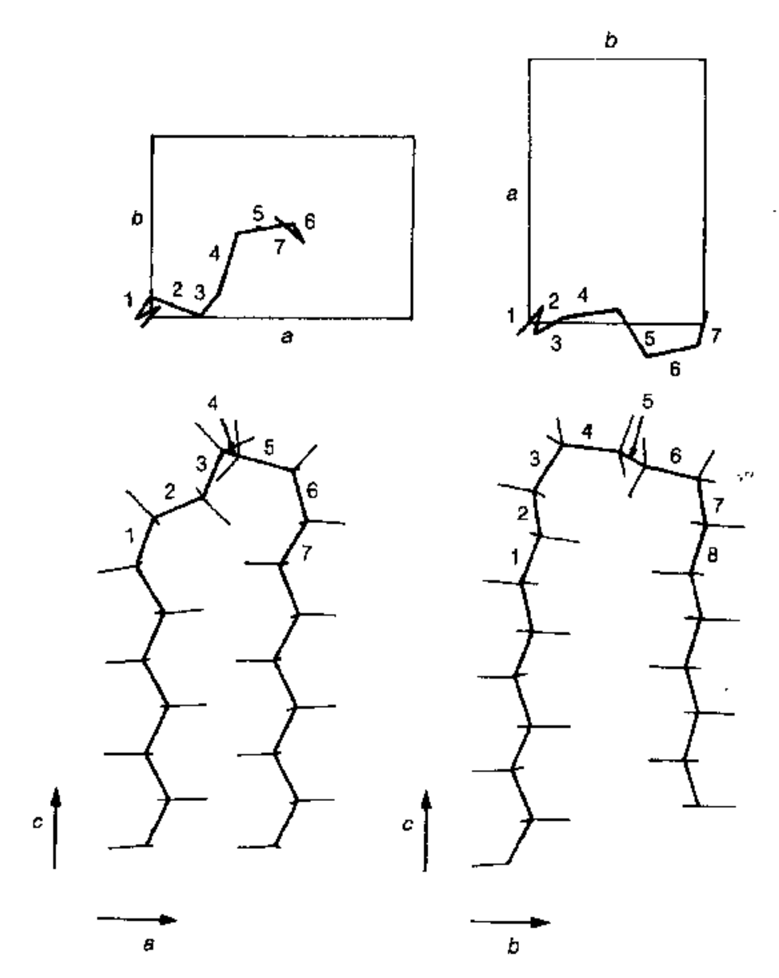


图3-12　一条 PE 链在(110)(a)和(010)(b)生长平面上的最小折叠构象能(取自 Davé 和 Farmer，1988)

图3-12表示在最毗邻的链干之间，即在 PE 晶胞的(110)和(200)平面，有两个可能的尖锐折叠的端视和侧面视图；两个相对于 PE 的平面锯齿形构象的折叠能分别为1.36和1.24J·mol^{-1}。当松弛的链干间的距离差别小于0.02joules 和5×10^{-3}nm 时，能量达最小值。110和200折叠的最小表面能相当于102.5和95.6erg·cm^{-2}(1.025×10^{-1}和9.56×10^{-2}J·m^{-2})，该数值与实验测定的表面能(93±8)erg·cm^{-2}[≈(93±8)$\times10^{-3}$J·m^{-2}]在大体上是相吻合的(Hoffmann 等，1975)。

3.5.2.2 尖锐折叠的堆积

尖锐折叠在片层表面的堆积在前面已提到过。最复杂的和完整的模型是由 Reneker 和 Geil(1960)提出的，并试图弄清聚乙烯结晶的三维习性，即晶体的角锥形小平面的斜率。确实观察到折叠表面在(110)和(200)生长扇面趋向于接近低指数(hkl)平面，因此，按 Bassett 等(1963a)提出的方式，将表面的平面的 Miller 指数与生长平面联系起来，具有{(111)(110)}和{(312)(110)}的菱形角锥体将有最大的≈30°斜度，并与晶胞的 a-轴构成≈20°和30°的角(参见图3-19和图3-24)。从所谓的堆积组合1和2来考虑，这些习性是一种被理想化的样式。这些组合是由毗邻的链干在 a,b 和 c 方向的不同位移所表征的；相应于 $0a$、$1b$ 和 $1c$，和 $a/2$、$b/2$和 $c/2$。

被(200)生长面所限制的平面上的折叠堆积作用也是有意义的。对于在高温 T_c 时的溶液结晶作用(例如，Khourg，1979；Organ 和 Keller，1985)，和对于薄膜和本体结晶作用(例如，Keith，1964；Khoury，1979；Keith 等，1989)，这些生长扇面是重要的。在这些扇形中，链向相对于片晶的法线作0°，18°，35°和45°，即大致相当于(001)，(101)，(201)和(301)折叠表面倾斜。然而，对(200)折叠在{(101)(200)}扇形的构象能分析，得到了意外的结果：鉴于堆积能是合理的，因而明显变形的晶胞的 a 参数由≈0.75增加到0.84nm，而 b 参数则由0.49nm 降到0.46nm。Davé 和 Farmer 探讨了他们的计算方法的局限性(时间和存贮的要求使它只能模拟顶部的折叠表面)并提出在这些(200)生长平面中存在着(110)折叠的可能性；在这个情况中，折叠会连接两个生长平面；在一个被理想化的见解中，认为分子会在两个生长表面之间来来往往。在后来的考察中，为了协调晶胞的结晶对称性与链折叠作用的物理要求之间的矛盾，建议 iPP 和 iPS 有相似的折叠方式。

•p.113•

经过对一系列脂肪族聚酰胺的广泛研究后，确认在相邻链干间的链烷烃链段中有紧贴的折叠，这些聚酰胺是由不同长度(通常是4到10个 CH_2)的链烷序列所构成的，中间被酰胺基隔开：CO—NH 在毗邻链之间形成氢键。这些氩键使毗邻链干之间带上某种结晶学上的定位。此外，溶液中长成的片层的厚度会数倍于晶胞的长度(将链的倾斜度考虑在内)；例如聚酰胺6-6为四倍。这些片层的粗糙表面会使片层状的和晶胞的结构产生强反射和副峰特征。Atkins 等(1972)的分析表明折叠作用发生在聚酰胺6-6的二酸部分，因而，折叠会沿着链非常正确地定位。折叠作用发生在化学序列的亚甲基链段不是不可能的，然而，原始的特征依赖于在两种可能的亚甲基序列之间任择其一来决定的。一般是宁选二酸的较短的 C_4序列而不是二胺的较长的 C_6序列。

3.5.2.3 紧贴折叠和链指向(sense)

邻近链干之间的有效折叠作用的物理要求可能与结晶学上的要求是有矛盾的或是很难调和的。例如，当链对它们的骨架有化学的定向就有这样的情况，例如多肽或蛋白质：

(NH CH(R)—CO)$_n$

或以 α-ω 氨基酸缩合的聚酰胺类：

(NH –$(CH_2)_x$—CO)$_n$

或，例如聚新戊内酯：

$(—CH_2—C(CH_3)_2—CO—O)_n$

对于这类聚合物，惟一可想象到的晶胞对称性为了可与链折叠作用相一致必须允许链倒位。对于绝大多数聚酰胺类和多肽类来说，这个要求是确实可实现的。聚新戊内酯的链定向度问题已有 Meille 等(1984)讨论过，他们赞同有相当比例的毗邻再进入的观点。鉴于它的带有反平行链的 α-和 γ-变体的结晶对称性，这种再进入既是允许的又是极可行的。

·p. 114·

具有螺旋形结构的聚烯烃类存在一种更复杂的情况，这是由 Sadler 等(1984)对全同立构聚苯乙烯和 Petraccone 等(1986)对全同立构聚丙烯研究后得出的结论。这个论点融合了结晶学上的和构象上的限制，并可归纳如下：全同立构聚烯烃(就说 iPS 和 iPP 的 3_1-螺旋)的侧链相对于螺旋轴(可以是右旋转的或左旋转的)作倾斜，尤如在鱼骨中一样。一条长的有规则的螺旋的折叠作用会在连续的链干中产生交替的向上(u)和向下(d)的侧链取向(向下斜的螺旋)。假如侧链都是向上(或向下)取向，那么构象上的约束会迫使螺旋方向必然在交替的链干中倒过来。因而，折叠只能产生在 $L_u—R_d$ 间、$R_u—L_d$ 间或 $R_u—R_d$ 间(以及它的对映 $L_u—L_d$)。然而六方形的 iPS 单晶的(330)生长面和 iPP 板条形结晶的横向(010)生长面是由具有相同旋转方向和支链取向的螺旋的连续面所构成。即使允许某些无序时，这个结晶学上的信息与上面提到的有关折叠的构象上的约束是公然矛盾的。因而 Sadler 等和 Petraccone 等(1986)都提出了折叠作用的图式为向下斜的螺旋所构成的两个连续层"编织"在一起的。因而，这个图式是以 $L_u—R_d$ 或 $R_u—L_d$ 键合为基础，并在一双层细条内生成一锯齿形的折叠模型，该细条平行于宏观的长生前沿。

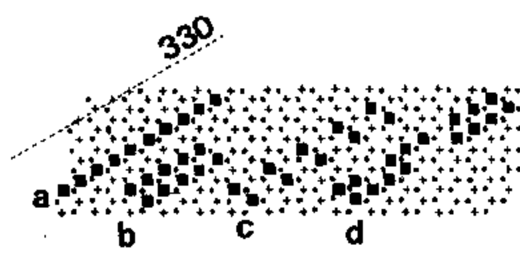


图3-13　一条孤立链的链干在一结晶中的各种可能排列(例如，用氘标记)。这里用的是全同立构聚苯乙烯。iPS 和 PE 的中子衍射实验支持 d 的排列方式

Sadler 等(1984)对 iPS 单晶用中子散射得到的证据是与折叠作用的图式大致吻合，并且确实不出现一个特征峰(在 $q=0.5$ Å^{-1})。假如折叠作用发生在同手性螺旋间的一个独立的生长平面内该峰就会出现(参阅图3-13a)对于 iPP 条状结晶来说，折叠作用图式要求在(140)和(100)平面上有两个清楚的折叠，后一平面与宏观的横向生长面成直角。这个折叠作用图式对全部的片层表面应该都是适用的。然而，它与 iPP 条形结晶经聚合物修饰后的结果有差别(Whitmann 和 Lotz，1985)，修饰的结果表明条形结晶呈扇形(图3-16)；修饰结果将 Sauer 等(1965)早先提出的折叠作用的图式排斥在外，并表明折叠作用图式和几何形状可能在不同生长部分有各种各样的影响。

上面的一些例子表明了折叠构象和取向的一种超前分析的可能性和局限性。即使在尖锐的折叠作用和简单的化学结构(例如，聚乙烯)这样相当有利的条件下，对折叠构象(假如是独一无二的)只能大致有个了解。即使到目前我们对主链上含有庞大的和更刚性基团(苯环等)的"较硬的"分子的折叠构象、结构和排列知之甚微，更不用提 DNA 的双螺旋的折叠作用了。

3.5.2.4 尖锐折叠的比例

在尖锐折叠中，除了链构象和轨迹问题以外，它们相对于稍欠规整的折叠的比例是一个至关重要的问题。对于相对简单柔软链的聚乙烯来说，最相关的信息是随手可得的。这里只给出几个准则。显然，在环烷烃中产生的折叠中，尖锐折叠可占100%。它的下限较难评估出来。Flory(1962)指出，从一结晶表面冒出的和进入到无定形区的链的“流量”必然减少，可能有大于50%的链会重新进入结晶。

·p.115·

正如本节的导言所指出的那样，Frank(1979)用纯粹几何学上的论点达到了甚至更高的比例：~70%的链应在表面附近形成紧贴的折叠。用些基于统计力学的理论，包括不同程度的改进对这个问题进行了探讨(Di Marzio 和 Guttman，1980；Guttman 和 Di Marzio，1982；Flory 等，1984；Marqusee 和 Dill，1986；Mansfield，1983；Marqusee，1989)。

鉴于原始的模型考虑了无扰的无规链，最近的分析包括了弯曲构象的能量项(Marqusee，1989)，有利于紧贴-折叠构象的序列，考虑了链关联密度(incidence density)的影响(Kumar 和 Yoon，1989)。当这些因素被包括在内后，参与紧贴折叠的链的预测比例与柔顺链的≈40%相比，可增大到70%(Flory 等，1984)。虽然这些模型都没有特别考虑到单晶的形成，但其基本原理在应用上是有足够的普遍性。它们的主要成果在于不用考虑结晶条件，折叠表面的绝大多数的链都参加到紧贴折叠中，这一点与 Frank(1979)的早先估计的大致相符。

3.5.3 稍欠有序的表面

对在折叠表面上未参加到尖锐折叠的链的构象就知道得相当少。这些链段可以是非晶表面(纤毛)上被排斥的链端，连接非邻近链干的长圈等。研究它们结构所用的技术绝大多数是综合的，虽然近年来已可能对不同组分之间进行一些鉴别。

“非晶”层在聚合物结晶中的物理状态已研究过。Fischer 等(1969)及 Fischer 和 Kloos(1974)分别对聚1-丁烯和聚乙烯单晶的粗糙面的小角 X 射线的散射强度的绝对值进行了测量。它们将测得的非晶层的密度与温度作图，显示出一个对非晶聚合物很典型的突跃，它正好处在玻璃化转变温度点上。从总体上看来，这一层是真正的非晶组元。

这个表面很容易被低分子量溶剂所溶胀，而且可以染色。Uidagawa 和 Keller(1971)很早就用十氢萘溶胀成堆的 PE 单晶，并发现总的片层厚度可增大到22Å。最近，Chang 和 Krimm(1984)作了相似的实验，再次将冷冻干燥的 PE 单晶用十氢萘溶胀。利用拉曼(Raman)LAM(纵向声频方式)上的改变研究了分子量，结晶温度以及测量方法的影响。LAM 技术使区别终端缺陷和链干缺陷的响应成为可能。结果证明纤毛要对单晶粗糙面的溶胀负有主要责任。

非晶区能容易地被染色，对于评估非晶区的范围大小是有价值的。举一个实例，比较一下环烷烃和 PE 的片层的染色情况；PE 的染色范围明显大于环烷烃的(Ihn 等，1990a，b)。

化学改性法和降解法也曾用于评估非晶相在片晶中的范围与大小。对于 PE 来说，早先的实验采用了硝酸的降解法(Palmer 和 Cobbold，1964)。残留链段的分子量用 GPC 跟

踪，发现链段最终被降到稍短的链干长度(Blundell 等，1966 b)。更容易与折叠表面起作用的许多其它的化学改性法或降解法已取得进展。这些研究已有 Pate(1980)写成了综述。将测定失量、密度和结晶度、熔化热、熔点下降，用 NMR 测量流动部分的量、用 GPC 测量分子量、片厚度等的几种表征技术结合在一起，它们就能测量出非晶物质的量，但不能对非晶相(纤毛、松散的卷等)中的不同组分作出定量评估。

•p. 116•

有关非晶相的深一层的信息是用 NMR 测定在该相中的分子流动性来得到的。由局部环境所造成的不同的分子运动可以它们的 NMR 弛豫时间来加以区别开。很多聚合物需有三个组分——非晶的、结晶的和"受限的非晶的"——才能正确地解释线宽。T_2和 T_1 数据(自旋-自旋和转动框式弛豫时间)。这种受限的非晶相的可动性可以用带有 N 个相连接的链段的折叠或纤毛的运动模型来解释(Mc Brierty，1979)。

一个三相模型的概念由 Mandelkern(1979)作了进一步的发展，他引入了由一个结晶芯、一个与受限非晶相有联系的界面区和一个非晶相三者所构成的模型。该界面区占到物质的(PE 结晶)5%～15%，它可能包含以前讨论过的尖锐折叠。

3.5.4 实验技术

各种各样的实验技术曾用于鉴定聚合物单晶的折叠结构，其中有一些已在前面提到过。为了说明工作的艰难性，我们在这里分析一些实验技术所涉及的推理和贡献来作为一个例子。

折叠表面的结构可以两种非常不同的途径来作出推论：

(a)较全面的一个推论是依靠对一聚合物链在片晶中的全面链构象的测定。除非能将一条链从它的邻近链中区别出来，才能测定它的各种结晶链干的平均位置和距离。区别聚合物链的最直接的方法是通过同位素标记法。按这条路线进行的先驱工作应归功于 Krimm 和其合作者(Tasumi 和 Krimm，1967，1968；Bank 和 Krimm，1969；Cheam 和 Krimm，1981)。他们用红外光谱技术研究了经氢化和氘化的聚乙烯的混合晶体来确定任一氘化链干的局部环境。因为同位素标记法是中子散射实验的基础，类似的样品曾用于研究氘化分子的链轨迹和平均尺寸，这些分子与大群质子化的聚合物的底物共结晶并分散在其中(Schelten 等，1976；Stamm 等，1979；Sadler 和 Keller，1976，1977)。上面两种技术不可能给出链干间链的构象和取向，即折叠的结构的详细情况，但它们能帮助将毗近的链干从非毗近的链干中区别出来。

•p. 117•

(b)这是一些较狭隘的技术，它们用于确定折叠构象、取向和流动性。

这些问题现在可通过 IR、NMR 和中子散射以及最近刚发展的聚合物修饰法(polymer decoration)来考察。环烷烃作为一种模型，连同修饰技术以及它在紧贴折叠构象两个方面所作出的贡献需要在这最后的一节中提一下。

3.5.4.1 混合晶体的红外实验

正如应用在聚乙烯晶体上一样，混合晶体的红外光谱术是基于这样一个事实：PE 晶胞含有两条非等值的链。由于这些不同链间的相互作用，使结晶中一条单一链的振动形式

产生分裂。分裂作用的程度依赖于混合结晶中的氢化的和氘化的链干的排列方式。假如，其中的一种(通常是氘化的)被稀释，那么这一类链干间的相互作用就降到最小，同时它的振动能带主要反映出链干间的分子内相互作用。特别的是 CD_2 弯曲结晶场双峰 $\Delta\nu_b(CD_2)=4.8cm^{-1}$，这个波数比从纯粹的 PED 中观察到的预测半值 $7.7cm^{-1}$ 稍大些，表明沿一独立的(110)平面有伸展的毗邻的重新返回。

在以后的低温工作中，温度使晶格大小随形态而改变的情况减到最小并增大了分裂(Krimm 和 Cheam，1979；Cheam 和 Krimm，1981)，在低温用一傅里叶变换红外光谱仪得到的结果显示出一种更复杂的多重带结构(Spells 等，1984)。这些更复杂的结果用下面的模型来分析，即在该模型中，同一分子的链干在一给定的片(生长平面)中但也可在几个片中(所谓的超折叠模型，参阅图3-13d)有一高的邻接概率。必须要指出的是，Spells 和其合作者的红外光谱研究是与中子散射研究用相同的样品平行测定的(Spells 和 Sadler，1984)，同时，他们对链干分布的分析用了后一研究的结果。

在历史上较早应用 IR 研究折叠结构的第二方面工作是对构象敏感的红外吸收带进行表征和研究，这些吸收带提供了一种直接窥察折叠结构的方法。有一些吸收带对于各种各样的聚合物结晶中的折叠是具有特征意义的，它们在不久以前已被确认(请阅 Koenig 和 Agboatwalla，1968；Zerbi，1983)。Spells 等(1987)最近作了系统的研究。这些著者使用了不同形态的聚乙烯单晶，即有不同的生长平面。因而，可以假设它们的不同的折叠构象的比例是可变的。一种属于摆动模式的吸收峰出现在 $1342cm^{-1}$，它与环烷烃折叠区域中存在一种 gg 构象有联系(Zerbi，1983)。观察到了摆动模式区域随结晶习性而改变，但无法与可能的折叠类型和结构上的差别有系统地联系起来。

3.5.4.2 中子散射法用于混合晶体

中子散射法覆盖很宽范围的 q($q=4\pi\sin\theta/\chi$、散射角为 2θ)，因而，在原理上能够获得全部有关链构象的信息(在小的 θ 和中等 q)一直到几乎全部结晶学上的细节(即链干-链干相互作用)。实验上的困难来自于氢化和氘化聚乙烯间的分子离析作用(同位素分级)(这个情况在全同立构聚苯乙烯中没有观察到)。为了使这个效应减到最小，对聚乙烯单晶和对本体聚合物的研究都采用在低 T_c 时的快速结晶。

·p. 118·

在中等 q 范围内取得的最重要的结果是氘化的分子形成一片状结构，这与分子在一平坦的生长面上的沉积作用，在宏观上是一致的。然而，测定结晶的高分子量 PED 所得到的转动半径却不遵循经典的 $M_w^{1/2}$ 的定律，而且事实上，它对分子量是相当不敏感的。这个结果被解释为由于超折叠作用所造成的，即，由于这些高分子量的链在一生长前沿的有限一部分内占据了二个或更多的生长层(图3-13d)，因而不会明显地影响测量到的转动半径。此外，测得的散射强度太低，低了二个数量级，这是由于氢化的和氘化的链干相互混在一起的稀释效应(如图3-13中所表示的)所造成的。根据上面的结果，Spells 和 Sadler(1984)大胆地为聚乙烯单晶中的分子构象提出了一个非常详细的总图像："对毗近的返回有一强的统计学上的优先选择，占据邻近的晶格位置的链干为75%。链干的片数随分子量而增多，而每片的平均分子量为21000"(即15～20个链干)。

因而，上面的结果看来与在平行进行的研究工作中得到的红外证据是一致的(Spells

等,1984)。在结束本节前,还应该再强调一下,IR 与中子散射法所测定的是分子构象的不同特性:正如在本章的上下节中所提及的,IR 法主要对最近邻的链干的相互作用是敏感的而中子散射法对结晶内氘化链干的空间排列是敏感的。这种空间排列包括了从最近邻的晶格位置到总的构象。然而,在上面两种情况中,都对结晶的芯进行了研究,同时得到的有关折叠结构特性的信息只是链干排列的必然结果。用下面的方法所测量的更直接地与折叠本身有关。

3.5.4.3 固态^{13}C 核磁共振法

固态^{13}C 核磁共振法提供了观察半结晶状聚合物的形态的一个独立方法。合理地采用幻角自旋和标量或高功率偶极质子去偶技术就有可能独立地测量结晶区和非晶区中碳核的化学位移和弛豫时间,并由此测出非晶区中的链构象和流动性。

这类研究的第一项工作是用各种 NMR 技术来考察从溶液长成的聚反-1,4-丁二烯结晶(Schilling 等,1983,1984)。从链烯与亚甲基碳的化学位移的相似性,他们认为折叠都有相同的构象,正如在非晶本体中的1,4-反式序列一样,尽管它们受到占优势的毗邻重返的要求所强加的约束(Shilling 等,1983)。链折叠和纤毛的运动是快到足以使直接的^{1}H—^{13}C偶极相互作用和^{13}C 化学位移的各向异性得以平均化。然而,折叠中的双键经环氧化作用后,由于形成了一个环氧乙烷键,运动就明显地放慢。

·p. 119·

Kitamaru 等(1986)对本体和溶液结晶法得到的 PE 的高分辨固态^{13}C NMR 的研究作了详细的描述,Ando 等(1985)对 PE 单晶进行了同样的研究。Kitamaro 等指出两种样品在行为上的差别,即本体结晶 PE 中的非晶组分存在31.3和31ppm 两个化学位移,而由溶液中结晶出的只有31.3ppm。他们提出本体结晶的物质有三个相(结晶的、结晶-非晶界面相和各向异性的非晶相),而溶液中结晶的物质有两个相(结晶的和非晶的面层)。Ando 等(1985)也认为 PE 单晶是两相体系并进一步断言存在的折叠绝大多数是尖锐的折叠。这些 NMR 结果,当然是建立在对相的归属上并倾向于将结构按它们的活动性划归到已很好分类的相中。本体结晶的聚合物往往产生三个相。从 PE 和聚反-1,4-丁二烯两个已知样品来判断,在溶液中长成的单晶只辨别出两个相,这两个相反映出了折叠和非晶相,假如不是在本质上的差别,至少是在特性上的差别。高分辨^{13}C NMR 光谱术的分析和详细内容可以参阅 Yu 和 Guo(1990)最近撰写的综述。

3.5.4.4 显微镜技术

基于一些技术的应用,为折叠表面结构分析作出了明显的贡献。这些技术涉及这些表面与其它组分的相互作用和对所获得的图像的观察,这些可以是另一个折叠表面和由于相互作用所产生的所谓位错网络(dislocation network),或是有意地在折叠表面上沉积(通常是蒸发上的)某些物质。在一经典的实验中(Bassett,1958),选用的物质是金(金修饰)(gold decoration),它揭露出了折叠表面的形貌详情;近来,聚乙烯或链烷烃已被蒸发并用于修饰聚合物结晶的折叠表面。这种聚合物修饰技术(polymer decoration),由于它的新颖性和本作者曾涉足它的发展工作,将更详细地加以讨论。

·p. 120·

Holland 和 Lindenmeyer(1965)首先观察了由更迭的 PE 单晶所形成的位错网络(dislocation networks)。Sadler 和 Keller(1970a,b)用相对较低分子量物质(<15 000)可以更系统地制成各种位错网络。他们采用的低分子量物质在结晶时只以少数的链干来折叠(图3-14)。只有当两个结晶一个叠在另一个的上面时,以及当结晶中的等量轴几乎是,但不一定严格地平行时(解取向必须不超过几度),才能观察到位错网络。在这个情况中,两个结晶中的晶格的局部重新取向能在接触面的小区域内创造一个结晶学上对齐,匹配的区域被位错集中的一片网区所分隔开。低分子量有利于结晶学上的接触,并可以用链干长度不均所造成的表面粗糙来加以解释。不均的长度是与分子量的多分散性和链端在折叠表面上的位置有联系。必须要指出的是位错网络意指具有一定程度的晶格规整度的表面之间的相互作用;当结晶中只有少量高分子量物质时,它们会消失并代之以更常见的水纹图像。

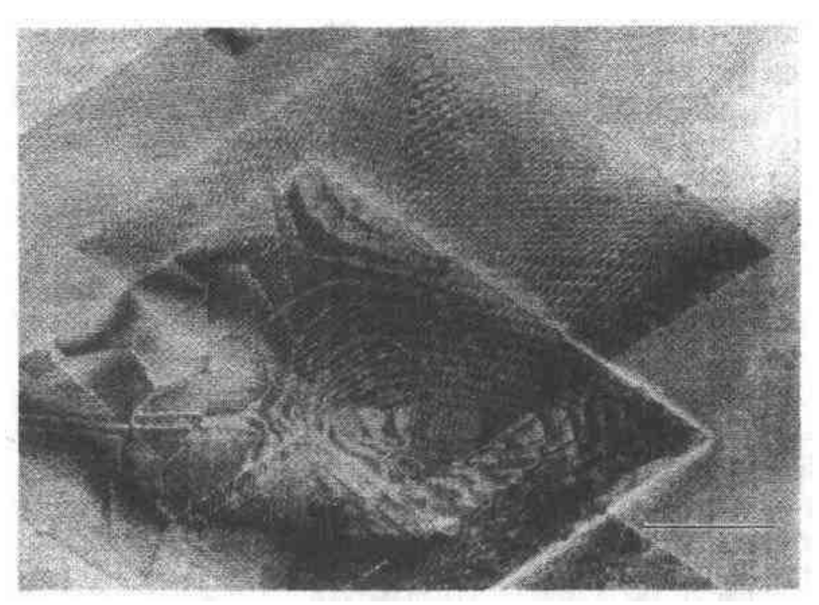


图3-14 PE 结晶的多层结构,它有广泛的位错网络的栅条。请注意扇形化作用变得明显起来和带有三层的区域,即两个重叠的位错网络(取自 Sadler 和 Keller,1970a)。标长线:2μm

金修饰法(gold decoration)是一种通常能揭示表面形貌详情的技术(Bassett,1958)。在一项值得重视的研究工作中,它是用于研究折叠表面可动性的一种工具(Blundell 和 Keller,1973;Keller 和 Sadler,1973)。这几位著者指出当 PE 单晶被溶剂洗涤时,沉积在结晶上的金小粒的粗糙程度和密度会改变(变得更粗糙)。这个效应对于较高分子量的 PE 更为明显,假如分子量小于8000,它就不出现。在行为上的这种差别,虽然只是定性的,但证明表面活动性上有差别,可能与纤毛有联系。

聚合物修饰法(polymer decoration)(Wittmann 和 Lotz,1982,1985)是基于与金修饰同样的原理和实验装置。起相互作用的物种是长约≈100 Å 的聚合物(特别是聚乙烯)片段,它们是在远低于它们的正常结晶温度时以蒸汽相冷凝在一底物上。因而,结晶作用是以成核为特征发生在有利的底物表面上、特别是在聚合片层表面的折叠上。被蒸发的分子形成小棒条,从边上看,它们是片层结晶的条状物由垂直于棒条和平行于底物的链组成(参阅图3-15)。这个技术的主要新颖性依赖于这样的事实,即探查是高度的不等轴的,棒条的取向(orientation)和单元的排齐变成了修饰法中的结构上的标示物。虽然这个技术已

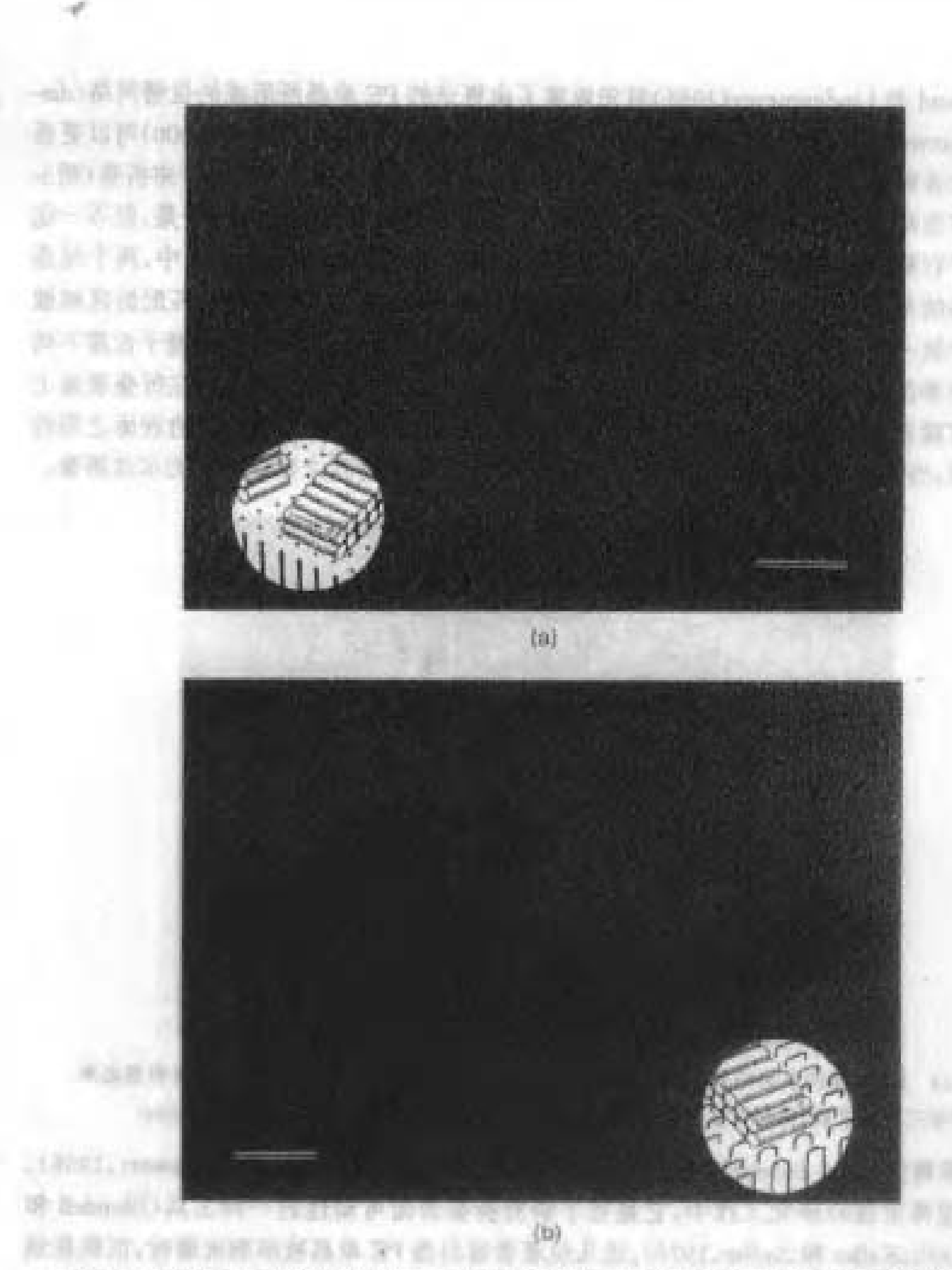


图3-15 (a)$C_{36}H_{74}$链烷烃的单晶和(b)用聚乙烯蒸汽修饰过的聚乙烯单晶(聚合物修饰作用)。插图,经修饰的棒条结构的示意图,要注意到链烷烃结晶上的小棒条的均匀分布和双取向以及PE结晶的生长扇面上的奇特取向(取自 Wittmann 和 Lotz,1985),标长线,1μm

有较广的用途(Lotz 和 Wittmann,1990),它在揭示折叠取向和折叠表面结构等方面的普遍应用依赖于这样的事实,即它(i)参与短程相互作用,即能"观看"到最外层,(ii)是一个具有横向分辨率≈100Å的比较局部的技术,因为沉积上去的链只能与10个尖锐折叠相互作用,以及(iii)适用于不同的底物(杂修饰法,hetero decoration,参阅图3-16)。

·p.121·

图3-15(a)和(b)表明短链的链烷烃($C_{36}H_{74}$)和聚乙烯结晶被聚合物修饰的图像,它们只是在表面结构上有差别,相应于甲基链端的有序排布和链折叠。

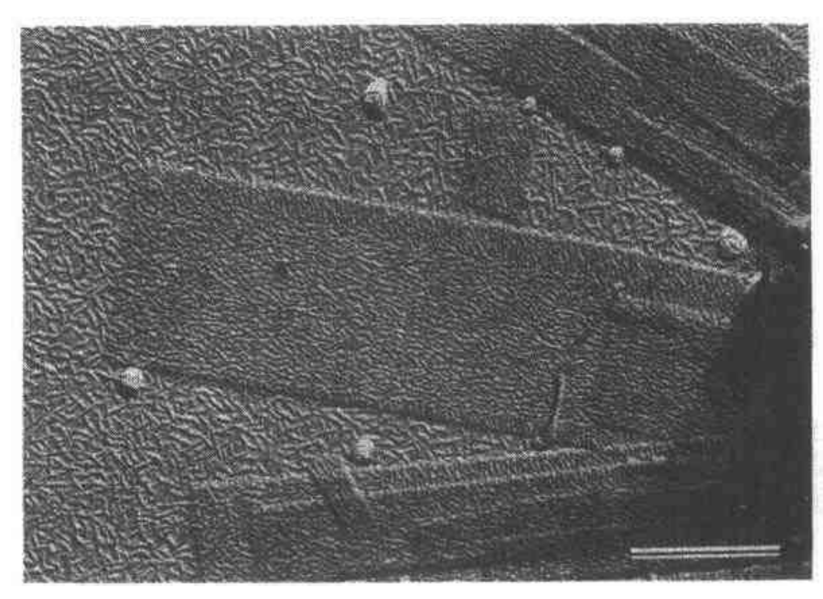


图3-16　用聚乙烯蒸汽修饰的全同立构聚丙烯的板条状片晶。注意在板条侧边上可看到狭的生长扇面(取自 Wittmann 和 Lotz，1985)，图中标尺为1μm

很清楚在 PE 结晶的生长扇面上，只选择一种棒条取向必然是与沉积的链干且与底物折叠平行排列，与生长面平行排列有联系。在链烷烃结晶上的两种棒条取向是由于外延的相互作用而且与底物甲基的图像的对称性是一致的(图3-15a中的插图)。

分为六扇形的六方形聚甲醛和板条状的全同立构聚丙烯结晶都有类似的取向(图3-16)。因而后者显示出被分成扇形，排除了早先对这种板条所提出的过于简化的折叠方式。

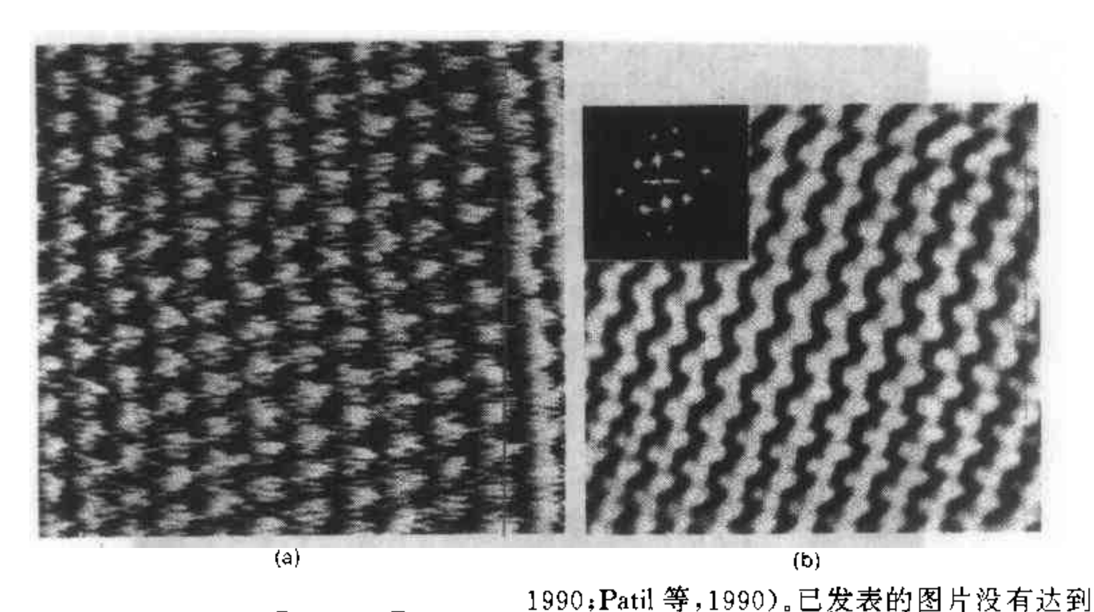
·p.122·

图3-15(b)中的聚合物修饰作用往往被错误地引用来支持毗邻重返，即支持尖锐折叠(例如，Phillip，1990)。带弯曲边缘的结晶的修饰图像(Wittmann 和 Lotz，1985)说明分子量较高后(例如，8000)，修饰的小棒条总是垂直于宏观的生长前沿、修饰图像随后就表现出折叠取向偏离了低指数平面(110、$\bar{1}$10和020)，而在这些平面中必须容纳下紧贴的折叠。这清楚地指明聚合物修饰作用对表面的极外层的分子较为敏感，即长的卷，当这些长卷存在时，它们连接第二、第三等最近的链干并跨越尖锐折叠(Lotz 和 Wittmann，1990)。这技术业已证明对研究长的正烷烃链和模型环链烃的折叠表面是特别有价值的(参考3.6.2.3节)。

扫描隧道和原子力显微镜法(scanning tunneling and atomic force microscopy)是最新的和最直接的实验技术。事实上，绝大多数或所有上面提到的修饰技术都是间接的，因而涉及一个可能有举足轻重的解析步骤。由各种不同特征的物理性质所造成的结晶表面结构的主要特性已取得一致的意见(虽然不是完全一致的)。用不同的实验技术，不管它们所探测的有时是结构中非常不同的部分(例如，结晶中的链干排列方式、折叠的活动性，折叠的取向)，得到的有关结晶表面结构的主要特征也取得了全面一致的意见。

·p.123·

这些技术随着在纳米级探测扫描技术的进展，可能在不久的将来被废弃掉。至少有二次试用 AFM(它更适用于非导电性物质)描画出聚合物单晶的工作有过报道(Piner 等，



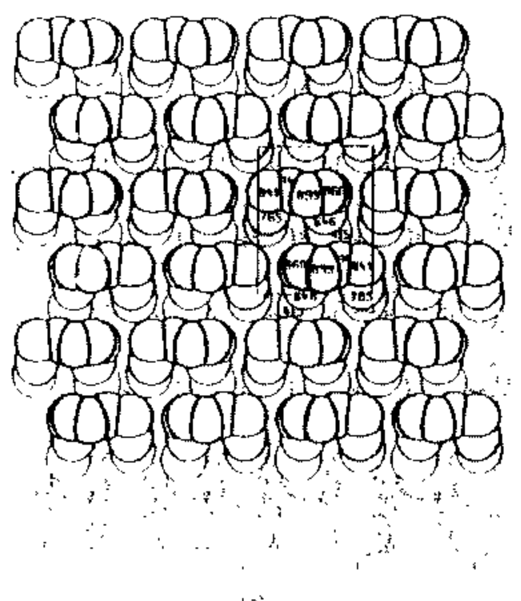


图3-17 (a)正-$C_{36}H_{74}$(面积的大小:6×6nm)的(001)表面的原子力显微镜照片(未滤光的)(b)环$(CH_2)_{72}$(面积大小:10×10nm)的(001)表面的AFM照片(插图中的衍射图经傅里叶滤光的)和(c)折叠表面的对应图。请注意从AFM上看到折叠的顶面CH_2基团呈锯齿图形。(取自Stocker等,1991)

1990;Patil等,1990)。已发表的图片没有达到揭示出折叠表面的分子详情的分辨本领。然而,这种情形会很快地改变,而且从聚合物得到的结果不久必将达到从低分子量体系所得到的结果水平。正当撰写这章时,著者听到Wunderlich的报道(1991),他已达到了可观察到聚乙烯伸展链的分辨水平。几乎在同时,Stocker等(1991a)获得了相似的结果。后一著者还考察了正-C_{32}、正-C_{36}、环状$(CH_2)_{48}$和$(CH_2)_{72}$的表面结构。正如图3-17(a)所示,在未用过滤器的影像上,正烷烃表面上的甲基的样式被清楚地分辨出来。此外呈锯齿形的环状烷烃$(CH_2)_{72}$的表面影像可以与X射线技术上得到的结构[图3-17(c)]直接联系起来:AFM技术反映出折叠的最顶上的CH_2,它确实形成锯齿形的图像。这个技术在单晶的顶边和底边间的折叠排列上的微小差别,即,区分出(001)和$(00\bar{1})$平面。因为分辨甲基是可以实现的,因而在不久的将来,这种技术上的成就必将经常出现,并将为聚合物折叠表面的研究提供一种更新的和更直接的方法。

3.5.5 聚合物单晶中的折叠周期

片层厚度是表征聚合物形态的一个重要参数,而且是聚合物链倾向于折叠的一个直接结果。片层厚度可用经典的方法来测量:小角X光散射法,用在单晶上测量阴影长度的电子显微镜法,纵向声频方式的低频拉曼光谱法。由于链的倾斜或无序表面的存在,片层的厚度可能有别于结晶的链干长度。

·p. 124·

片层厚度的最突出特性是它随 T_c 而变化，或更正确地说，它随过冷程度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$ 呈反转的变化，这里 T_m 是一伸展链结晶在溶液中的或在熔体中的外推溶化或熔化温度(参阅3.7节)。

这种关系对于溶液中生长成的结晶的形态特别有效。最近从聚乙烯单晶上获得的数据已汇编在一起，并用图3-18来表达(Keller，1991)，它也表明了本体结晶 PE 片层的起始厚度的连续性(这里取的是起始的而不是后来的，因为等温变厚过程(参阅 Barham 等，1985；Barham 和 Keller，1989)会产生较大数值。

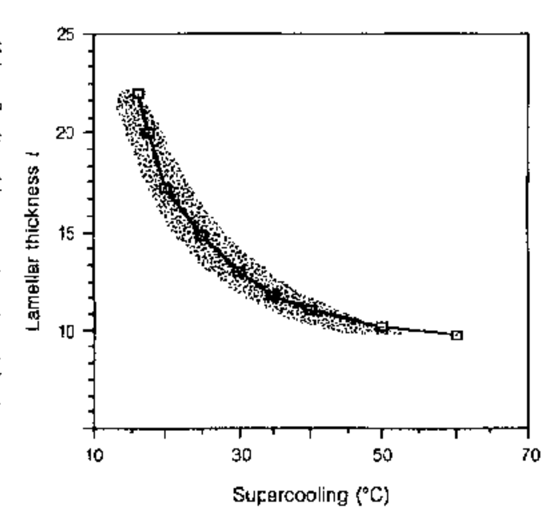


图3-18　聚乙烯结晶在本体(数据点和曲线)和在溶液中(阴影区)的片层厚度。本体的数值相当于起始的折叠长度(在变厚以前)；阴影区包括在8种不同溶剂中测得的数值(取自 Keller，1991)

片层厚度随退火温度而增大，以及聚合物单晶的熔融行为已有很好的文字记载(参阅 Wunderlich，1980)。从热力学的观点来说，薄的聚合物片层是亚稳态的，一无限厚度的结晶的熔融温度的下降可表达为

$$T_m = T_m^0\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h l}\right)$$

式中 σ_e 是折叠表面能，l 为片层的厚度，Δh 是结晶的每一单位体积的熔化热。将具有(110)和(200)生长扇面的聚乙烯结晶进行退火时，就可直接观察到结晶的 T_m 对折叠结构的影响。后一种结晶在较低的温度熔化(参阅 Geil，1963)。最近的研究致力于逐步改变低分子量聚合物的链折叠长度，并在3.6.2节中逐步展开。

3.5.6　单晶习性：结晶条件的影响和内部结构的影响

聚合物单晶的形态非常明显地依赖于结晶条件(溶剂、浓度、温度)。鉴于在低的过冷条件下产生的结晶往往反映晶胞的对称性，新的生长面(例如，在PE 单晶中为200)的发展可能会使这种一致性变得模糊。在低 T_c 结晶会产生树枝状的生长，往往与PE 结晶的孪生作用联在一起(图3-3b)。生长条件可能对在一相分离的溶液中产生的聚乙烯有更惊人的影响(图3-3c)：由此产生的小珠是相分离介质的一个永久记忆。Khoury 和 Barnes 曾描述过不太明显的弯曲形态，并称它为像碗状似(bowl-like)结晶(Khoury 和 Passaglia，1976)。

·p. 125·

许多其它的形态往往与生长条件或核的复杂几何形状连在一起进行分析和叙述，包括多角晶、轴晶、交合的单晶等(Lotz 等，1975)。

这里不准备对这些形态加以总结而宁可就折叠和内部结构对结晶形态和性质的影响的几个现象来加以介绍。由于它们的比容很可能超过了相应晶格的比容以及由于它们在取向上有优先选择权，所以折叠确实会影响到结晶的形态。

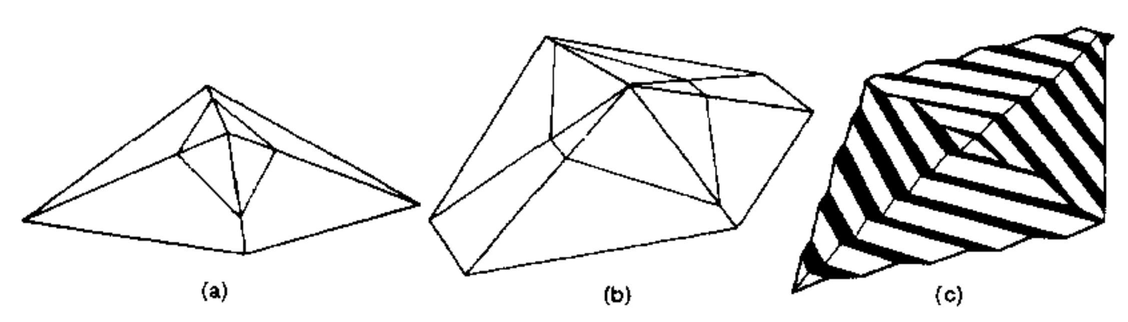


图3-19　从稀溶液中生长的 PE 单晶的三维形状：角锥状的(a)四扇面或(b)六扇面的和(c)瓦楞状的单晶(取自 Khoury 和 Passaglia，1976)

正如 Reneker 和 Geil(1960)所分析的，在聚乙烯中，折叠有合适和有规则的堆积意味着连续的折叠会沿着 c-轴方向位移，即导致单晶的形状呈三维的角锥形。图3-19是聚乙烯的角锥形的有四个和六个扇面的结晶以及由于折叠表面交替地倾斜到生长面中所产生的瓦楞状结晶。这种瓦楞状结晶显示在图3-3a 和图3-6中。

由于优先选择折叠取向的存在，造成了在折叠和非折叠平面中的晶胞尺寸稍有不同，并使折叠平面相互间采取更有利的滑动。由单晶沉积在平整的底物上所造成的110和$1\bar{1}0$暗场上的差异更生动地证实了后一种效应。许多相似的效应已总结过(例如，Keller，1968；Khoury 和 Passaglia，1976)。

在匀称的高温单晶中链折叠的形态上推论通常被这些结晶的内在对称性所限定，然而，当这种对称性失去后，折叠结构的影响可以令人注目的样式展现出来。这些方面，目前主要关心是关于某些本体结晶的球晶，主要是 PE 的片晶扭曲问题。

在本体球晶中，片晶的扭曲是难以实现的，但在溶液中生长的家蚕(*Bombyx mori*)丝心蛋白的单晶却以引人注目的方式显露出来(Lotz 等，1982)。正如在图3-20的立体配对(Stereopair)图中所看到的丝心蛋白是以～1μm 周期扭曲的。在这个特例中，扭转的起源

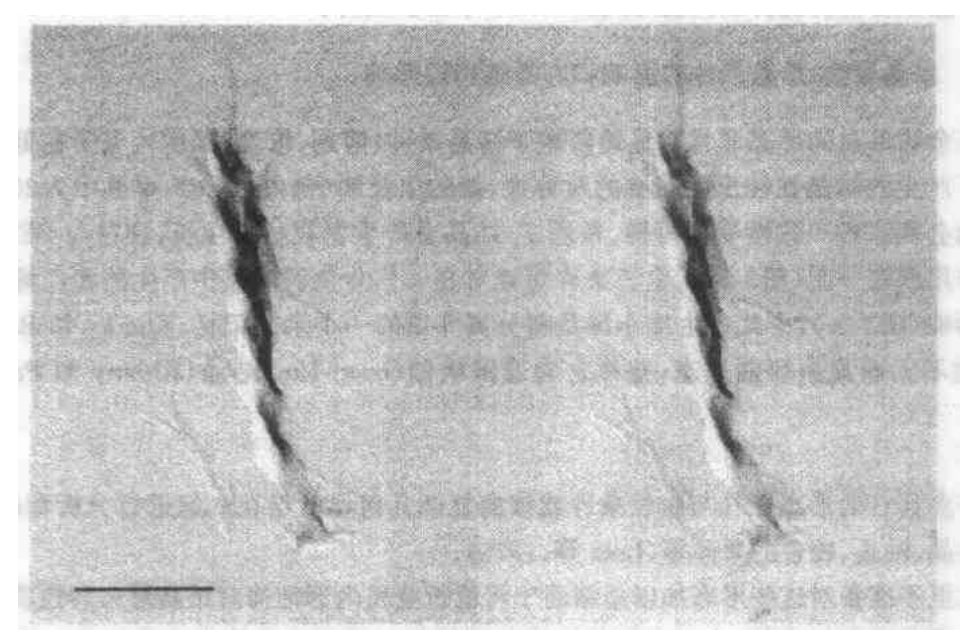


图3-20　β-变形的家蚕丝心蛋白的扭曲单晶的立体配对。扭曲和扭曲方向与肽残基的手性有关(取自 Lotz 等，1982)。标长线：1μm

是与折叠结构没有联系的，而是与结晶结构有关：非手性肽残基丙氨酸的最低能量偏离于结晶学上的2_1-螺旋构象。这种构象的反复会产生链的稍微扭转，氢链结合的薄片的反复最终会导致单晶的扭曲；后者的扭曲是与肽残基的构象有关，并在D-而不在L-氨基酸中被倒转过来。

·p.126·

在PE片晶中，非对称性是由链的倾斜所引起的。正如后来要在图3-25中所见到的，假如不同的折叠构象存在于一条链下的相反两端并以一锐的或一钝的角度侵入折叠表面，那么这些差别必然会造成不匀的表面应力，并最终引起扭曲作用(Keith 和 Padden，1984)。这些与本体结晶的聚合物单晶有关的问题会在3.6.2.2节中更详细地讨论。

3.6 从本体中长成的单晶

聚合物长成单晶不只限于在低的过冷的稀溶液中才能实现。虽然这些单晶容易制造、操作和研究，但它的结晶动力学和形态等可能与在本体结晶作用中遇到的有所不同。相反地，球晶的内在复杂性使研究它们的片晶组成物的结构详情变得困难，而只能求助于较简单的结晶来提出证明。

单晶可以在本体中产生，但只有在结晶温度范围的非常高温度一端，即在低的过冷温度才能做到。对包围在相同物质的基质中的片层结晶进行研究当然是一实验上的挑战。这个问题可以求助于薄膜生长法来部分解决(由于受约束的几何形状和扩散问题，这个方法可能会引入外部的影响)或采用模拟熔化的聚合物作为介质，例如，对于间同立构聚苯乙烯可用无规立构聚苯乙烯作为非结晶的熔融介质(Keith 等，1970)或用正-链烷烃来代替熔融的聚乙烯(Keith，1964)。

·p.127·

当这样的偏倚(bias)未加采用时，则对熔化-生长的晶体的观察就变成一个极困难的问题。在低温快速淬火通常会抑制晶体生长并导致熔融基质在低温时的结晶作用或它的玻璃化作用。在前一种情况，淬火作用在实际上可以被用作一种修饰方法来显露出生长面和显露出能容易在冷却时引起球晶结晶作用的任何特性。这个技术对于测定结晶生长速率是特别有意义的(Kovacs 和 Gonthier，1972；Labaig，1978)。相反地，断裂的样品的复型往往经进一步的刻蚀后，可以进行考察以便揭露其形貌上的详情(例如，用高锰酸盐可以刻蚀许多聚烯烃，参阅 Olley 等，1979；Olley 和 Bassett，1982；Vaughan 和 Bassett，1989)。最后，一项最引人注目的成就是证实了既可选择地溶解猝灭过的聚乙烯而又让高温熔融生长的结晶几乎完整无缺。淬火过的聚乙烯有低的溶解温度，因为它的结晶作用温度低片晶厚度也减小。这个方法在弥合容易观察的溶液-长成的单晶的特性与真正的本体结晶作用条件之间的分歧上颇有希望。

在下面，我们举了少数几个实例来说明通过对熔融体中长成的单晶的研究，使我们对聚合物的结晶作用有个总的了解。

3.6.1 聚环氧乙烷单晶

Kovacs 及其合作者对 PEO 的不同分子量的分数(从～2000到～500 000)的生长动力

学，等温片晶增厚和熔化作用进行了最全面的研究（见 Buckley 和 Kovacs，1984的综述）。这项研究利用自成核作用结合淬火修饰法（“自身修饰法(self-decoration)”，并通过扩展高的 T_c 范围以达到包括6个数量级的生长速率。

Arlie 等(1966a，b)和 Spegt(1970)的工作显示低分子量 PEO(～2000到～10 000)形成厚度为 l 的片晶，它永远是总链长 L(称为量子化的折叠作用)的一个整数的几分之一。

$$l=\frac{L}{n+1}$$

折叠数 n 依赖于结晶温度 T_s 和时间 t_s，因为折叠链的结晶对应于伸展链的结晶是亚稳态的。生长速率数据$[\log G=f(T_c)]$(图3-21)有一凹形的外观，它是由相对于连续 n 值的独立的生长速率分支并置所造成的。图3-22的显微照片可用于跟踪形态随 n 的改变而变化的情况和片晶内的链的解折叠作用的结晶学上的途径（在目前的情况中，从 $n=1$到链完全伸展)。这种结晶的等温熔化是起因于结晶的横向收缩作用。它与一个早先认为熔化起因于折叠表面的向内收缩的熔化模型是不一致的(Kovacs 和 Strapé，1980)。

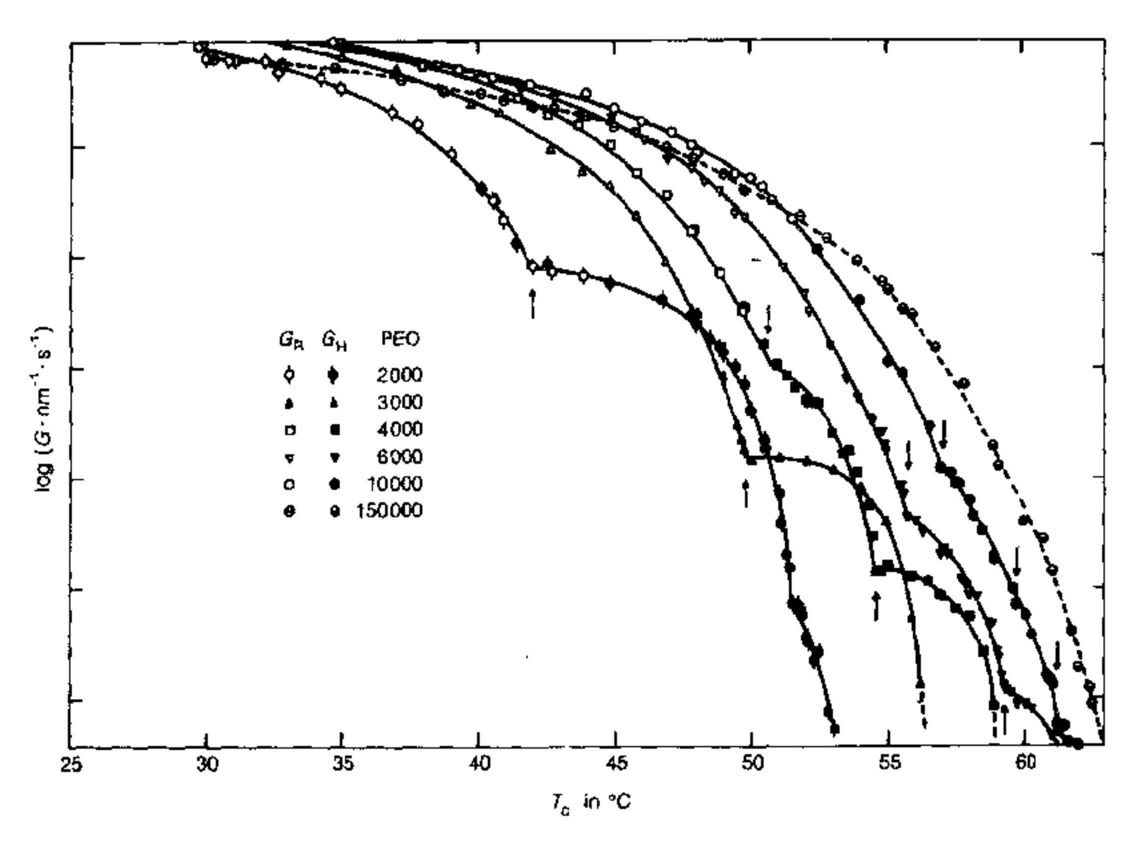


图3-21　以生长速率 G 对 T_c 作图的曲线呈凹口形，它与链的量子化的折叠作用有关。不同分子量的 PEO 指明在图中；最近的实验显露出在曲线的有些交叉处有真的最低点(取自 Kovacs 等，1975)

应用相似技术进行的类似工作帮助证实了完整的折叠作用与这些链端的化学本质无关，完整的折叠作用意指链端主要坐落于折叠表面。因为以乙基为端基(不是 OH)的 PEO 也表现出同样的行为。要进一步了解，请阅 Buckley 和 Kovacs(1984)。

·p. 128·

Cheng 与其合作者在最近的几篇论文中(最新的参数文献请阅 Cheng 等，1991)报道

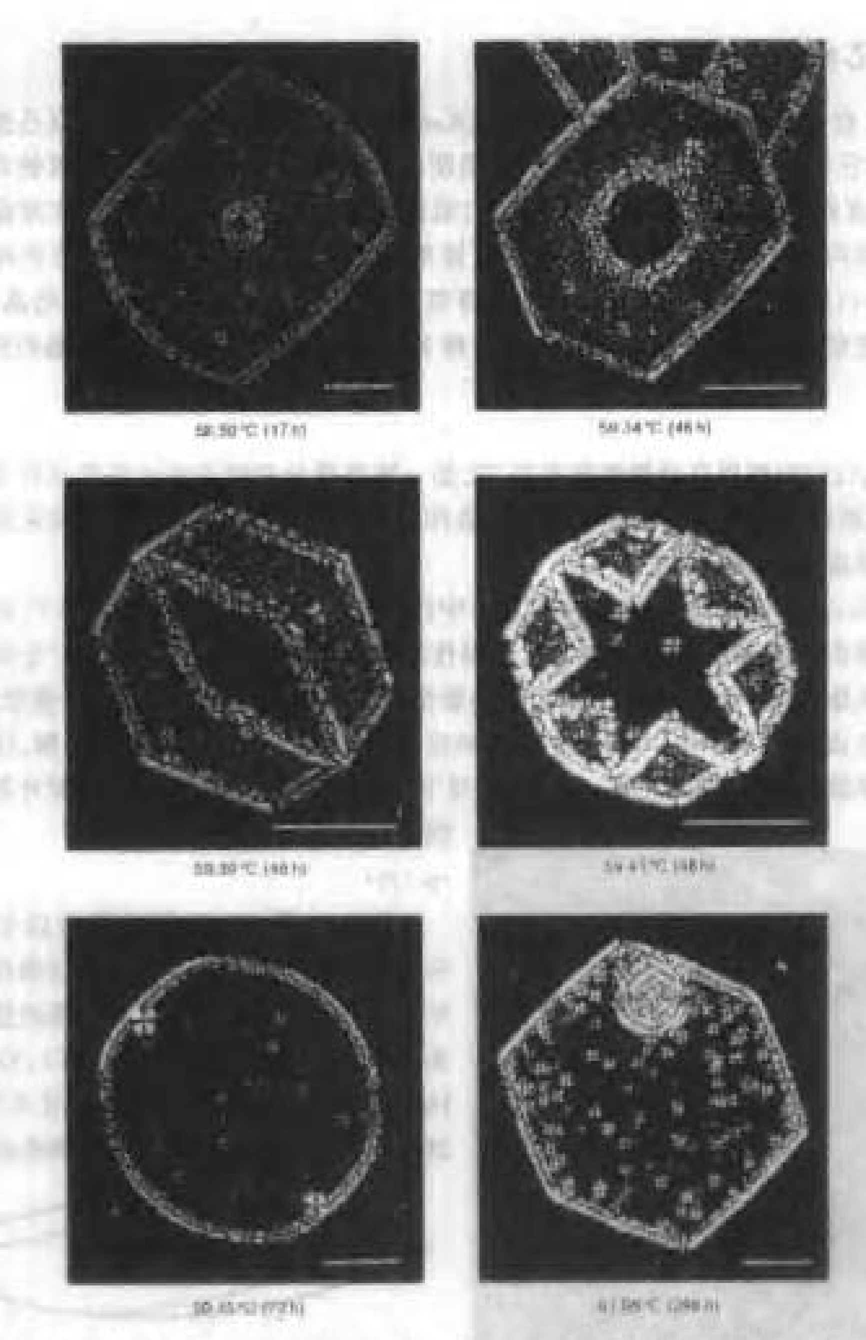


图3-22 分子量为6000的聚环氧乙烷(PEO)的单晶。它是在标明的结晶温度和时间内从熔融体中长成的，并随后淬火以便揭示结晶的外形和表面结构。结晶区域处于由一次折叠的结晶作用(带斑点的表面修饰)变成伸展链结晶作用(没有表面修饰；结晶看来好像没有特征)的转变区。各种各样的形态是由结晶生长机制和通过等温增厚作用所决定的结晶转变所产生的，并显露出生长速率的复杂图样(取自 Kovacs 和 Straupe', 1980)。标长线：20μm

了相似的研究。他们观察到生长速率曲线中不只是凹形的，而实际上是局部的最低点(Cheng 和 Cheng，1990)，它是与存在的瞬时非完整折叠作用有联系，这一点早已在谈及长链烷烃时已报道过(参阅3.6.2节)。

3.6.2 聚乙烯的结晶作用

当 PE 在一链烷烃类稀释剂中结晶时，Keith(1964)第一个发现了一种双凸透镜形的片晶形态，它与通常的菱形结晶有明显的差别。它的延伸顶端平行于 b-轴，而链在结晶中以35°的角度倾斜于 ac-平面[(101)或(201)型折叠表面]。这个片晶形态与在球晶中观察到的 b-轴径向取向是一致的。最近，用不良溶剂(典型的是长链醇类)也能得到相似的结晶。Khoury(1979)对这些结晶作了广泛的研究，他认为在整个双凸透镜形的结晶中(在外边缘有一些变易)，链倾斜是均匀的。Organ 和 Keller(1985)则研究了这些结晶的整体折叠作用。

·p.129·

Labaig(1978)曾用自身修饰技术对 PE 的一狭窄级分的结晶生长速率进行了系统的研究。相似的技术后来也被用于溶液的结晶作用(Leung 等，1985)。这个研究认定在本体中长成的结晶是双凸透镜形的。

最近 Bassett 等(1988)在研究从熔融体中长成的 PE 单晶时，证实在高温 T_c 时长成的这些晶体属双凸透镜形的(图3-23)。从选择性溶解法中萃取到的单晶的电子衍射图中证实链的倾斜是35°(折叠平面201)，并用暗场影像法说明单晶中存在不同的折叠取向，正如从溶液中长成的结晶一样。与溶液生长法相反，梯台(ferrace)的发展受到限制，往往只能发展成一单层；这些单层停止在一边生长，留下一直的边缘。它相当于同下面片晶构成一锐角的生长面(图3-24)。

·p.130·

Bassett 等(1988)将观察到这个结果与在本体结晶作用中产生的片晶扭曲作用机制结合在一起进行分析后认为片晶的扭曲会产生成带状的球晶(参阅下一章)。Bassett 和 Hodge(1981)用高锰酸盐刻蚀技术研究 PE 球晶的内部结构的一项带有界碑性的工作中

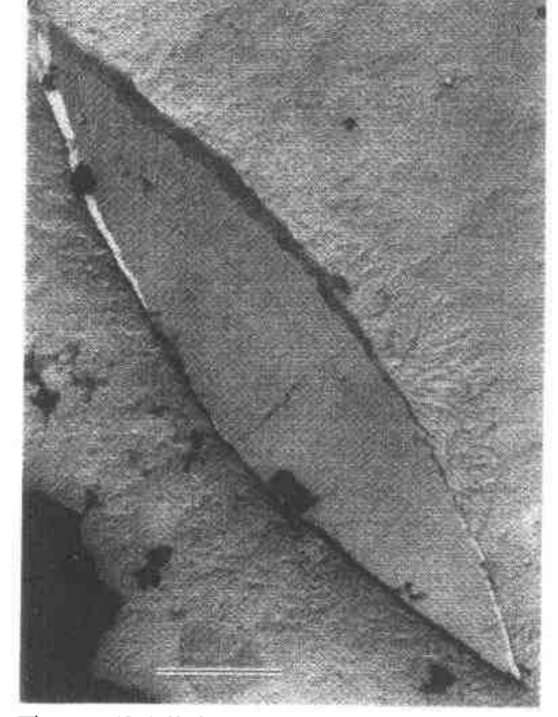


图3-23　从本体中长成并随后经猝火的 PE 双凸透镜形的结晶，用高锰酸盐刻蚀作用显露出结晶被包埋在由猝灭所产生的球晶物质中(取自 Bassett 等，1988)，标长线：2μm

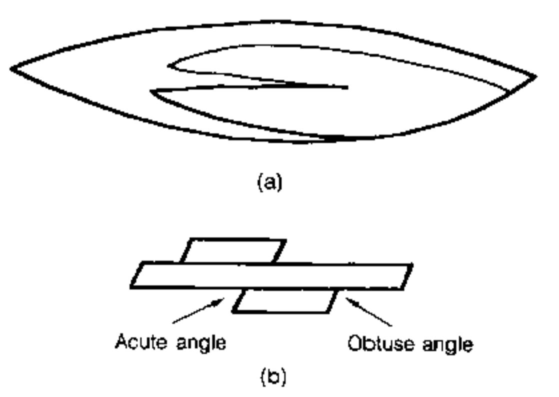


图3-24　在130℃从本体中生长的经拉长的 PE 单晶的略图(a)。它显示出非对称的螺旋位错的发展。截面图(b)显示出横向生长被限制在与单晶中倾斜的链构成锐角的生长面上

认为成带是取向改变的必然后果。这种改变就发生在旋向有一致符号的螺旋位错的周围，但只发展出二或三层螺丝形的梯台。这个观察的结果图示在图3-24上，它表明位错自身选择一致符号的机理。

鉴于将球晶中的成带作用的重点放在螺旋位错上，Keith 和 Padden(1984)提出片晶的扭曲作用的起因与折叠结构中的链干倾斜的差别有联系。这些差别引入了弯曲矩，它们相反地在一分为二的两个片晶中取向，因而产生了扭曲。在高 T_c 和在薄膜中生长的 PE 单晶的聚合物修饰作用确实提供了一个清楚的证明，说明折叠表面在这些 b-轴脊骨的两侧是不同的(Keith 等，1989)。生长在边缘上的结晶是有秩序地成曲形(曲率半径为～5μm)因而为图3-25提供了一个说明弯曲矩的实例。

·p.131·

将 Bassett 等(1988)和 Keith 等(1989)的观察结合起来，突出了链倾斜在扭曲的起因中的重要性，并将球晶中片晶的复杂的形貌上的排列与在单晶中观察到的简单特性相互联系起来，又一次表明后者可起模型体系的角色。

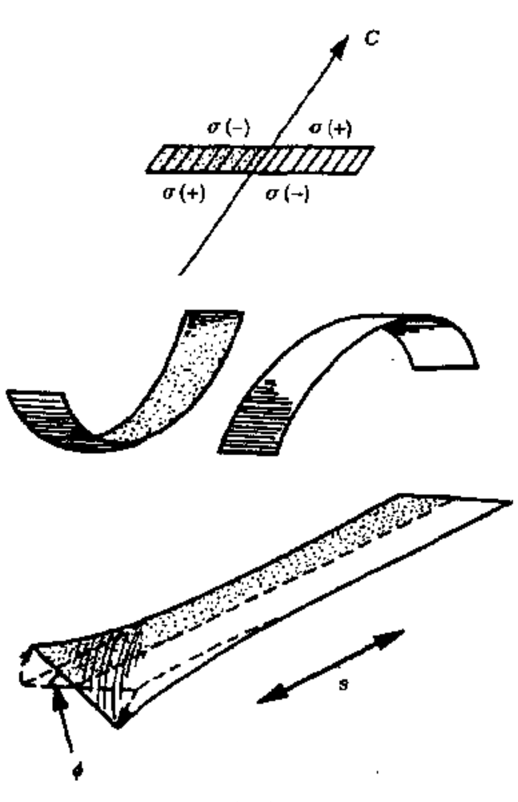


图3-25 在 PE 片晶中，与链倾斜有关的推测的表面应力 σ(顶图)。由于应力是不对称的，假如片晶分离成上下两半，它们将向相反方向弯曲(中图)。在一片晶中，通过扭曲可以使这些应力解除(下图：扭角 ϕ 发生在片晶的长度 s 范围内)(取自 Keith 和 Padden，1984)

3.6.3 其它聚合物

Vaughan 和 Bassett(1989)描绘了本体结晶的全同立构聚丙烯和聚苯乙烯单晶经高锰酸盐刻蚀后，呈现出单层和多层形状。与 PEO 和 PE 相反，它们的生长习性与它们在稀溶液中生长的对应物没有明显的差别。然而，在这些低的过冷溶液中生长的 iPP 板条不显露出有特征性的支化习性。

3.7 低分子量聚合物的单晶和模型化合物

低分子量的模型化合物曾为两个主要目的而被研究过。

——用毗邻链干间有折叠的环状化合物来表征紧贴折叠的结构。

—— 确认分子长度与开始链折叠作用的关系，即确认在单晶中链烷烃的(直的链干的平行集成)和聚合物的(以折叠连接的直的链干)行为之间的边界。

3.7.1 紧贴折叠的结构

环状烷烃从一开始就作为模型化合物来研究聚乙烯链的尖锐折叠。短的环状烷烃只能结晶成单斜晶形和三斜晶形的变体，其中的折叠具有稍变形的 ggttgg 构象(Kay 和 Newmann，1968；Trzebiatowski 等，1982)。只有 $n>144$的环状烷烃结晶成与聚乙烯相似的正交结晶相(Lieser 等1988)。

·p. 132·

在许多对相似化合物的研究以外，我们报道了用聚合物修饰法对 PE 和环状烷烃中的折叠链结构和取向进行比较研究(Ihn 等，1989，1990a，b)。与单斜结晶结构相一致，$(CH_2)_{36}$的修饰图像表明其折叠平行于长方形单晶的短边(平行于 b-轴)(参阅图3-17c)。由于$(CH_2)_{60}$显示出同样的修饰图像，Ihn 等(1989)断定它的(未知的)结构与$(CH_2)_{36}$的相似，只是直的链干的长度有差别。然而，较长的环状烷烃会转变成菱形的结晶：$(CH_2)_{120}$会产生经典的菱形结晶，它的聚合物修饰表明折叠取向产生在(110)平面上，即平行于宏观的生长前沿。很有意义地，Ihn 等(1990)指出沉积于这些规整的尖锐折叠上的修饰链的方位角的(azimuthal)铺展比用作底物的链折叠的 PE 结晶的要小得多。这观察当然与长卷的取向效应，和从同位素的掺合实验中所推断(IR 和中子散射法得到的结果)的链干排列模型相一致的。

用原子力显微技术对环状烷烃的第二个和正在进行的研究已在前面提到过(参阅图3-17)。

3.7.2 链折叠作用的开始

低分子量聚合物往往被用于证实链折叠作用的开始。不过这些样品具有多分散性这样一个内禀的弱点，无法避免地会使分子的长度有很明显的分散，因而平衡熔融温度、结晶作用的程度等可能会使一些重要现象变得模糊不清或被遮掩掉，特别是在转变区。不顾这些局限性，对 PEO 级分的研究上还是相当成功的。然而，要详细分析结晶作用的行为还有待于合成出具有严格控制长度(strictly controlled length)的长链。由于商品和亚单元的可用性，和考虑到已经从聚乙烯上取得了相当多的了解的多种原因，所以至今研究的模型体系，绝大多数是线形烷烃(Lee 和 Weger，1985；Bidd 等，1987)。

3.7.2.1 对聚环氧乙烷结晶的研究

正如已讨论过的，链折叠作用的开始和对量子化的折叠作用低达 $L/4$片晶厚度的观察都是从具有窄的分子量分布的低分子量 PEO 的本体结晶作用中首次认定的(Arlie 等，1966a，b)。链以整数的倍数折叠起来或完全伸展开，这意味着链端是处在表面层中或接近表面层，“当结晶作用的温度和时间升高和延长时，由于折叠数，n 的量子化的减少，片晶厚度以梯级方式增厚直到整个链都伸展开”(Kovacs 和 Straupe'，1979)：链折叠作用的开始明显地不仅与分子长度而且与结晶生长条件有联系。

对本体生长的和薄膜生长的单晶研究有助于确定折叠作用开始的许多特征和它对结晶形态，结晶动力学等的影响，如图3-22所示。特别是：

——以总的生长速率对 T_c 作图得到的曲线上有凹口外貌。它们来自单独生长速率分

支的连续，相当于不同的片晶厚度(图3-21)。

——从一种折叠长度转变到另一长度是在非常窄的温度间隔内进行的，这个间隔可以限定到优于0.1C。

·p.133·

——伸展链底物($n=0$)可诱发折叠链的生长($n=1$)，但反过来就不是这样了；其结果是伸展链结晶的生长可以由于临时的，故意的或偶然的减少而被抑制于生长区域，在T_c时，$n=1$。

——从$n=0$到$n=1$的转变范围内，可以生长出$n=0$和$n=1$的复合结晶(参阅图3-22)。这些引人注目的形态可以用合适地选择，或改变T_c来加以控制。

——链折叠的结晶的外边缘会经历到重要的分子重排作用和结构重组作用。在此宽达10μm的区域内，结晶作用以$(n+1)$折叠模式进行并重组成n-模式。这个区的较低稳定性被它的较快的熔融速率表显出来(Kovacs和Straupe',1980)。

——最重要的，等温片晶加厚作用和链伸长在T_c时到$n=0$(同样可在退火时观察到)是可以跟踪的。对于研究过的绝大多数结晶来说，这个过程是从结晶中心开始的，即假设是由自成核作用所产生的中心较厚的晶种诱发的。这个过程产生了以伸展链所构成的中心增厚区。这个区在猝灭时不会自修饰，因而在图3-22中看来是暗的。这种片晶增厚过程意味着熔体周围的分子被拉过片晶表面而进入结晶芯中。

3.7.2.2 有关链烷烃模型的最近结果

上面有关聚合物的折叠作用、解析作用和熔化作用的很多特征多是用最近合成的长链烷烃来观察的，尽管往往是用综合形式来进行的(即用取平均的技术)，特别是链的折叠作用发生在至少有150个碳原子组成的链上，同时，C_{390}可以折叠到四次。然而，有几个方面已取得长足的进展：

——初始的片晶厚度可以介于预期的L/n数值之间，然后向高的或低的数值渐进。这个意外的结果可用一种初始非整数折叠(noninteger folding，NIF)过程来解释。实质上，它可以看作是链被吸附在生长面上的一种过程，随后使它完善，并通过片晶的增厚或减薄来达到生长(参阅，Keller，1991)。

——对于一个C_{198}的链烷烃，它从溶液中生成的片晶是1，1/2和1/3层。在熔体中由一次折叠转变成伸展链的结晶作用中，可观察到一个结晶速率的最低值(Ungar和Keller，1987)。这个很不一般的情况可用自中毒作用(self-poisoning)机制来解释：折叠链分子往往沉积在伸展链的生长面上，但不会(或很少)解开折叠，因而伸展链结晶的有限沉积为生长出了一份力。出现最低速率的一个主要原因是两个过程的活化势垒之间有大的差别。

Organ等(1989)将上面的观察和结论扩大到$C_{198}H_{398}$的溶液结晶作用上。目前实验证明只能依靠DSC实验，即根据在70～85℃范围内形成的结晶的溶解行为。在高于和低于77℃形成的结晶是伸展的和一次折叠的，它们的溶解温度分别为90～93℃和80℃。在T_c，折叠链结晶会随时间而解开折叠，和在77℃转变温度时观察对一个明显的总的结晶速率最低值；这个最低值可认为是由于成核作用的影响甚于生长速率的。进一步的形态研究正在进行中。

虽然上面的实验不能清楚地区别成核作用和生长速率，它们与本体结晶的PEO

(Cheng 和 Chen，1990)和溶液结晶的 PE 分数(Leung 等，1985)两者在生长速率有最低值的报道有联系却令人惊奇。Cheng 和 Chen 确实求助于非整数折叠作用作为一种可能的解释。总之，在有利条件下靠观察和对保持不折叠和只有少数折叠的分子的生长过程进行仔细的分析，就可看透发生在生长前沿的分子过程，这个问题是对经典的结晶作用理论的挑战。

·p. 134·

3.7.2.3 链折叠作用的开始和结晶的形态

链折叠作用的开始当然对内部的片晶结构有明显的影响，并产生由暗场成像所揭示出的大家都熟悉的扇形分割(sectorization)效应(参阅图3-6)。伸展链结晶不出现相似的效应。因而，当 $C_{60}H_{122}$的链烷烃的菱形结晶显示出能反映扇形分割作用的布拉格衍射反差时，势必会使人惊异，虽然它与 PE 结晶相比，属另一不同的类型：条纹平行于$1\bar{3}0$，而不是130(Dorset，1986；Dorset 等，1990)。看来 C_{60}是显露这种效应的最低的链长度。这种波浪形相当于形成一种三维的结晶习性和它倒塌在一平的底物上时的扇形分割作用。三维习性来源于一种特别的正交形亚晶胞的斜层的形成和导致这种观察到的扇形分割效应，虽然这种效应与 PE 的不同，但它多少有点使有折叠的和非折叠的结晶的习性间的转变显得模糊不清。

链折叠作用的开始可能有更惊人的表现，当链的僵硬性排除了在毗邻链干间尖锐的发夹型折叠的形成。这对含有芳香环的，例如，聚对苯二甲酸二乙酯、聚碳酸酯或在技术上属重要的，耐热的 PEK 和 PEEK 尤为适用。聚苯醚酮(PEK)和聚苯醚醚酮(PEEK)具有苯环(φ)和醚或酮桥为其结构，因而：分别为$[\varphi\text{-O-}\varphi\text{-CO}]_n$和$[\varphi\text{-O-}\varphi\text{-O-}\varphi\text{-CO}]_n$。

当这些聚合物自溶液中结晶出来时，形成非常不完全的结晶，它们沿着 b-轴伸长，大小只有几个纳米并含有直径为～20nm 的略有错误取向的窄的微晶(Loringer 和 Davis，1985，1986；Tsuji 等，1989a)。此外，Waddon 等(1992)报道在 PEK 链伸展的低聚物中，结晶完整性(和结晶度)的退化是观察不到的。

这个行为的起源是由链折叠的庞大和僵硬性造成的。这样的折叠当然会限制和阻止重新进入的折叠作用而宁愿采取较遥远的折叠作用(因而产生不规则的折叠表面)。施加在晶格上的累积应力会产生折叠的膨胀，从而限制了结晶的尺寸。在非晶层上的应力场看来是各向异性的(可能是择优取向的后果)，因而限制了 a-轴方向上的结晶尺寸，即沿 b-轴产生碎裂作用。从结晶的习性和大小两方面来说，像 PEK 既是低聚合物又是僵硬链的聚合物，它帮助突出了结晶芯——表面相互作用的影响。这些概念可以接过来用于含有短支链的不规则链，如 PE。对于这一点，相似的不规则结晶习性是有秩序的(Marks 和 Carr，1982)。

·p. 135·

3.7.3 高压下产生的单晶

在高压下(3.3kbar，220℃)，聚乙烯的结晶作用会产生厚度为微米范围的片晶(例如，Wunderlich，1973，1976，1980)。这种所谓的伸展链结晶(extended chain)的形成是与存在一种具有相当大的链活动性的 PE 的假六方形晶相有关(Bassett 等，1974；同时参阅 Bas-

sett 的综述，1976)。有关高压状态下的结晶机理，生长动力学和增厚过程已研究得相当详细，包括在位观察，尽管涉及的实验是困难的(Hikosaka 和 Seto，1982，1984)。已观察到，结晶的厚度可能会超过全部链的伸长，即涉及多条分子链。在已揭露的各种各样的分子现象中，认识到当结晶呈六方形时会发生生长和结晶外延，也认识到当结晶转变成正交形时，这些过程就停止。这些认识引出了一个基本问题，即亚稳态的瞬变中间相在聚合物结晶作用中所起的作用(Rastogi 等，1991；Keller，1991和本卷第4章4.2.1.4节)。

单一的 anabaric 聚乙烯片晶在用选择性溶解法从它们的底物中萃取出来后，对其结构进行了研究(DiCorleto 和 Bassett，1990)。它们是直径为10μm 左右和斜边的圆盘。这种形态反映出了片晶增厚作用的机理。它们显示出在60℃时有三套条纹，反映出它们经历了由六方形转变到正交形，因而确定它们首先是在易变的六方形相中形成的。从其它的聚合物中也观察到完美的习性(图3-22，T_c=59.4℃)并提出一种有很多生长穴的表面粗糙型的生长机理。结晶作用的理论修改中提出了横向生长和沿链轴的滑动扩散作用(Hikosaka，1987)，但可能还需要作进一步的补充以便纳入最近的实验结果。

其它聚合物在升压下的结晶作用没有显示出相似的趋势：看来 PE 的特殊行为是与多变的六方形相态有联系。然而，将在 PE 中发现的应用到低压下结晶的聚反-1，4-丁二烯时，却得到相反的结果，该聚合物在高温时出现多变的多晶形现象(Rastogi 等，1991；Keller，1991；本书第4章4.2.1.4节)。

3.8 聚合物单晶用作研究材料

聚合物单晶在有关结构的生长机理和聚合链(虽然是折叠的，但未缠结的)的行为等广范围的研究中提供了一个合适的材料。我们考察一下聚合物单晶在很多研究中所作的贡献：

—— 用于结晶结构的测定，即在晶胞水平上。采用的技术有电子衍射法和高分辨电子显微镜术；

·p.136·

—— 用于评估结晶作用理论的各个方面；

—— 用于研究结晶在变形时的力学行为。

3.8.1 晶胞水平的聚合物结晶学

尽管构象能分析为补充衍射证据提供了相当多的帮助，但聚合物的结构测定仍属一种挑战。后一种(衍射法)一般只限于受拉伸和滚压等所产生的纤维取向的样品(有时是双取向的)(参阅图3-1)。这些样品因而会产生往往有反射重叠的衍射图像。此外，这些方法不适用于结晶的变体，因为它们对机械形变是不稳定的。因而，从单晶上得到的信息早先就在解决聚合物的晶体结构上作为一个帮手，两条主要的研究路线为：

—— 通常的结构分析，它用的是衍射强度；

—— 结晶晶格的直接成像法，由于电子显微镜在分辨能力和演绩上的长足进展，这种想法在近年来已变成可能。

3.8.1.1 电子结晶学

Vainshtein(1964)在他的先驱工作中,将电子结晶学应用于链烷烃的单晶上。在一些较早期发表的聚合物文献中,曾提到过结构测定(Frank 等,1959;Claffey 等,1974)。它曾被系统地应用到链烷烃类和短链的生物分子:磷脂类等(可参阅 Dorset,1989的综述),线型多糖类(可参阅 Perez 和 Chanzy,1989的综述)、聚新戊内酯(Meille 等,1989),聚乙烯本身,为的是要搞清它的结构详情,即由 C C 键的平面与结晶学上的 a-和 b-轴所构成的定位角(setting angle)。这个角被认为是依赖于折叠结构和取向的。Dorset 和 Moss(1983)发现 PE 和链烷烃的这个角是相似的(～43°)。

这个技术的优点是很多的。

——因为电子的波长是非常小的,而 Ewald 球体的半径是大的,并有可能同时记录下很多衍射峰,往往分辨出0.1nm^{-1}。倾斜平台的性能使它有可能记录下上层的反射(Meille 等,1989;Brisse,1990)。由于这个原因,电子结晶学比 X 射线分析往往要采用更多的衍射数据。

——可以分析一些对机械处理显不稳定的结晶变体或这些结晶以少量组分混杂在一较稳定变体中结晶。例如聚二肽(Ala-Gly)$_n$的单晶是蚕丝的丝心蛋白的一个模型,它给出了有关蚕丝的一种不稳定结构的薄片状本性的关键信息。这种不稳定结构曾困惑 X 射线分析达30年之久(Lotz 和 Keith,1971)。在一相似的情况中,从单晶测得的聚1-丁烯Ⅲ型的 ab 晶胞投影,在后来用 X 射线粉末图分析这个结构时是一大帮助(Holland 和 Miller,1964)。同样,对 γ-iPP 单晶的几乎完全交互空间的探索,为它的非常不寻常的结晶结构提供了一个将形态上和衍射上联合在一起的试验方法(Lotz 等,1991)。

·p.137·

这个技术的缺点在于强度数据的收集和分析:

——绝大多数聚合物在电子束的作用下会降解。在低的放大倍率(<5000,最好<1000)时,根据聚合物的情况,它们的实际寿命通常只有1min 或至多是几分钟。此外,在此寿命期内各种反射的相对强度有明显的变化,最外面的首先消失(Perez 和 Chanzy,1989)。

——因为聚合物结晶的厚度在10～20nm 范围内,并且由轻原子构成,所以通常采用运动近似法,虽然它可能给出一个低精度的模型(Moss 和 Dorset,1983)。然而,在数据收集和分析方面的改进以及对诸如结晶形变因素的纠正方面取得了进展(Dorset,1989)。

在目前阶段,聚合物的电子结晶学利用了平卧和倾斜的单晶,并往往辅以外延生长法,看来已在聚合物结构分析中成为一种新的工具,它在对异常的或棘手的结晶变体上更见其价值。它往往与较经典的构象分析法或应用 Rietveld 法的 X 射线粉末数据的同步分析法结合起来(Meille 等,1989),但凭它本身,就有进一步发展的潜力。Dorset(1989)列出了18种不同的线形链聚合物的定量的电子衍射结构分析。

在电子结晶学中的一个最新的进展是直接相测定技术的应用,即以 X 射线结晶学用的概率法为基础的相延伸方法(Dorset 和 Hauptmann,1976)。

第一批被考察的结构包括聚乙烯(Dorset,1991a)和聚 ε 己内酯(Dorset,1991b)。在后一情况中,计算的静电势图采用一个二维数据装置,展出了一个可认别的结构,它能用傅

里叶技术和原子置换法来加以精修。

将这个技术加以进一步发展，至少可用于耐电子束聚合物，还可包括用具有分子分辨本领的高分辨透射显微摄像图的傅里叶转换式来测定最强衍射点的相的起始形状(Zhang 和 Thomas，1992)。

3.8.1.2 单晶的晶格影像

近年来高分辨电子显微镜(HREM)已取得长足的进展，点到点的分辨率已达到或优于0.2nm，即它在原理上可以分辨出片晶中聚合物分子的堆积。

鉴于结晶结构在电子束的轰击下会很快地破坏掉，将 HREM 用在聚合物上仍然是一个挑战(Keller，1982)。这个问题可以用低温保护法(cryoprotection)来部分解决，总的终点剂量(TEPD)太低，这些情况相当于结晶度的丧失，为此需要用低剂量的显像技术和高灵敏的照相底板，然而，由于底板上 KBr 的粒度较粗而限制了它的分辨率。这些限制导致相对低的直接放大倍率(例如，对光束敏感的物质为40 000)和信噪比往往可以用影像方法，既可以是光学的或是数字过滤的，来加以改进(Klug 和 De Rosier，1966)。

·p.138·

Tsuji 等(1981)报道了第一次用直接影像法研究聚对-亚二甲苯基[$CH_2—C_6H_4—CH_2—$]$_n$ 单晶中的分子链。这个聚合物比较地是耐光束的，由于在结构中有高浓度的苯环。最初的放大倍率为100 000和500kV 的高压。在 α-相的影像中不能分辨出单一的链。在经光学过滤后可以将 β-相加以分子分辨，或更精确地说对链的非圆形截面的投影进行观察。利用电子衍射强度数据来对这个相进行结构分析，并将这个信息也用在 X 射线衍射结构分析(Isoda 等，1983)。

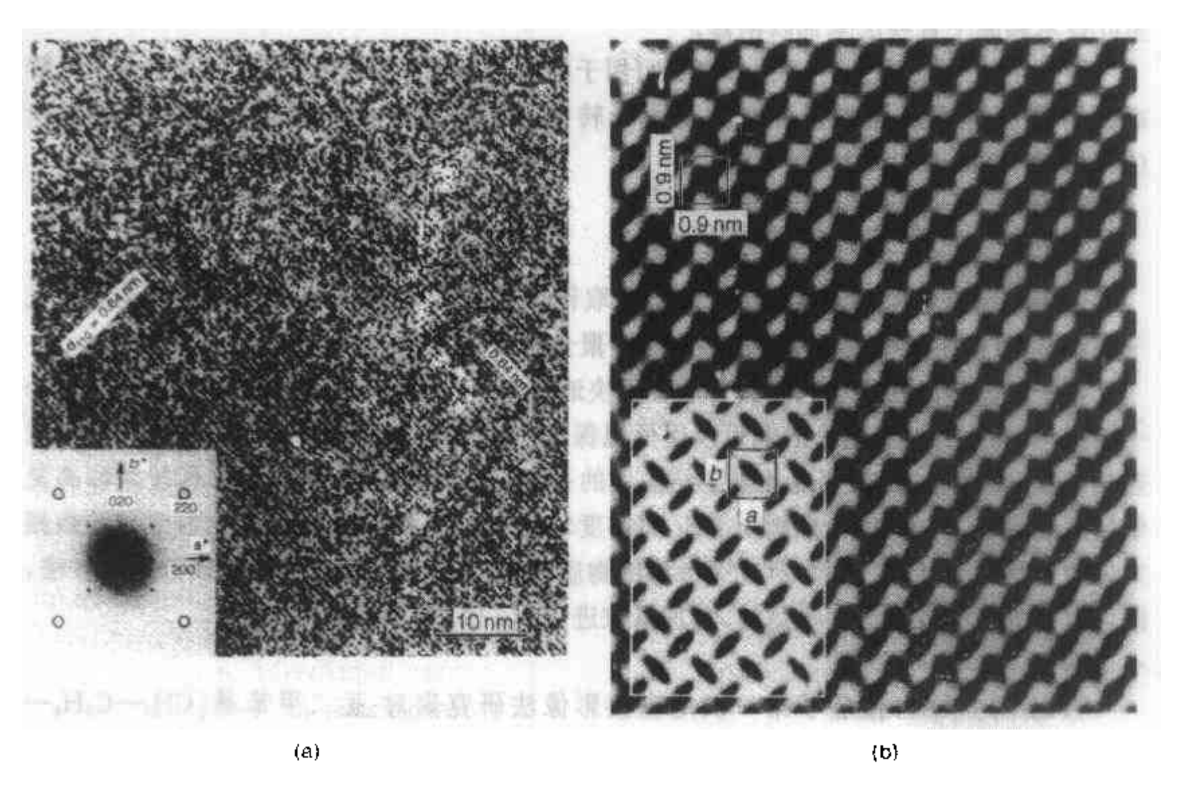
近年来，已获得了其它几种聚合物的晶格影像，其中包括链烷烃(Zemlin 等，1985)，聚乙烯(Revol 和 Manley，1986)，聚四氟乙烯(Chanzy 等，1986)，一种取代的聚乙炔，既垂直于又平行于链轴(Young 和 Young，1986)，聚四甲基-对-硅亚苯基硅氧烷或聚(TMPS)(Tsuji 等，1989a；Tsuji，1989；这篇文献包括更全面的聚合物)。

图3-26表示由 Tsuji(1989b)对 P(TMPS)片晶研究的结果：高分辨的电子显微镜照片[样品上接受的总剂量为4×10^2电子/nm^2，相当于聚(TMPS)的 TEPD]，它的光学衍射图像，以及经光学过滤法处理的影像。这个影像与电脑模拟的影像和由衍射法得到的晶体结构比较。

正如图3-26所充分证实的一样，片晶结构的影像，或更精确地说链干的排列，并在有利的情况可称为定位取向——对于光束敏感物质来说是能够得到的。在目前，它们的分辨本领还不足以在晶胞水平上进行结构分析。

·p.139·

自从分子链干被解决以后，看来 HREM 对观察局部特征是适用的，即结晶缺陷，如刃型位错或孪晶界限。刃型位错和由一连串的刃型位错所产生的晶粒界限确实已被记录在原始的 HREM 显微照片中(例如，Tsuji 等，1989b)。然而，Pradère 等(1988a)指出使用傅里叶过滤法来增强信噪比时，会出现一个易犯的错误。他们确实观察到原始的有噪杂信号的照片在重新修复的晶格影像上出现虚假的刃型位错与缺陷。当通过掩蔽窗口挑选出来的噪声的累加振幅变得大于傅里叶变换的最大振幅时，这些缺陷就会出现。



(a) (b)

图3-26 (a)聚四甲基-对-硅亚苯基硅氧烷聚(TMPS)单晶的高分辨电子显微镜照片和衍射图(插图:在倒易空间中的 a^* 和 b^* 轴) (b)在(a)中的影像经光学过滤法处理。插图:电脑模拟的影像(取自 Tsuji 等,1989b)

不管它的局限性和潜在危险(以虚假形式出现),HREM 的使用对聚合物单晶在一非常局部的范围内的分析开拓了新的前景;作为一个实例,最近的工作已使它有可能观察到结晶的边缘,因而取得了有关生长面的局部粗糙信息(Katayama,1990;Zhang 和 Thomas,1992)。

3.8.2 聚合物单晶和聚合物结晶作用的理论

过去几年中已经积累了相当多的用折叠链来解释聚合物结晶作用的资料,并说明了在前面几节中描述过的许多实验观察。分析这些理论的复杂性不是本章的目的,读者可参阅第4章1.4节和一些综述,例如,有 Hoffmann 等(1975)的,更新的有 Dosiere(1989)的 Armitstead 和 Goldbeck-Wood(1991)的,他们提供了在本领域中一个最近的和覆盖面很广的内容。Keller(1991)在他的综述的一章中专门作了这方面的总结和 Phillips(1990)详细讨论了生长统治理论。本节打算在介绍理论的一般概况后,将回顾一下单晶生长动力学、形态、结构方面的研究工作。它们在确立或促使修正理论上起重要的影响。正如所预料的,在有关生长机理方面,它们大都与重要的假设有关。

3.8.2.1 结晶理论的一般概况

不管它的特殊性,聚合物的结晶作用有很多特征是与小分子的所共有的。特别是,温度与生长速率呈倒转的关系,它充分地提示晶体生长是由成核作用控制的,如 Turnbull 和 Fisher(1949)所分析的那样。假如我们只考虑二次成核作用(即用在晶体生长中涉及的

机制来反对一个最初核的形成)，生长速率的经典公式为

$$G = G_0\exp\left(\frac{-\Delta U^*}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta F^*}{kT}\right)$$

式中 G 是生长速率，G_0 是指前因子(pre-exponential facfor)，ΔU^* 是基本跃迁过程的活化能，ΔF^* 是生成一临界尺寸的核的自由能。第一项，运送(transport)在本体中和低温度时占主导，当链的受阻的活动性在玻璃化温度附近减弱并最终阻止了生长。由于聚合物单晶总是在熔化温度附近或在溶液中形成，所以第二项成核作用(nucleation)起主导作用。

·p. 140·

以二次成核作用生长聚合物结晶是一连贯的过程，与简单物质的生长相似，以：一个起始的链段(链干)沉积在底物的结晶表面上(速率为 i)，一连串的链干以横向铺展速率 G_s 依附在一起完成新创立的面。第一条链干的沉积导致在结晶-溶液界面上或熔体界面上创造新的横向表面和末端折叠表面。相应的自由焓是

$$\Delta G_{第一链干} = 2bl\sigma + 2ab\sigma_e - abl\Delta g$$

式中 a 和 b 是平行和垂直于生长面的链的尺寸(以截面来算)，l 是链干的长度，σ 和 σ_e 是横向面和折叠面的自由能以及 Δg 是熔融的自由焓(图3-27)。

通过毗邻链干的进一步相互依附来完成生长面不会创造新的侧面，则

$$\Delta G_{完成} = 2ab\sigma_e - abl\Delta g$$

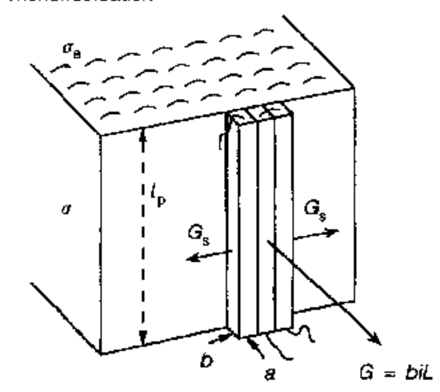
按 Lauritzen 和 Hoffmann(1960)首先提出的最成功的理论来推测，正如在后来的实验所充分证明的那样，最快的过程优先于其它较慢的过程，即使它们会产生一个更稳定的结晶：这理论具有动力学上而不是热力学上的特性。最快过程的选择建立在链干或折叠长度 l 之上，因而它们引入了聚合物结晶作用的特殊性。

当第一条链干沉积时的初始活化势垒被克服后，生长就发生，以及当一个新的链干的沉积的大量自由能超过了要补偿与折叠作用有关的自由能时，生长也就发生。这时要求的临界折叠长度为

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H \Delta T} + \delta l$$

式中 T_m^0 是熔化温度，ΔT 是过冷 $T_m^0 - T_c$，ΔH 是熔化热。该公式的求导包括一额外项 δl。此项在低 ΔT 时，只有微不足道的贡献，但在低 T_c 时，它会使计算得到的临界折叠长度 l^* 产生戏剧性的上扬。这种上扬在实践上是观察不到的，这种反常情况已在修正理论时作了考虑，主要是将第一条

Regime 1: mononucleation



Regime 2: polynucleation

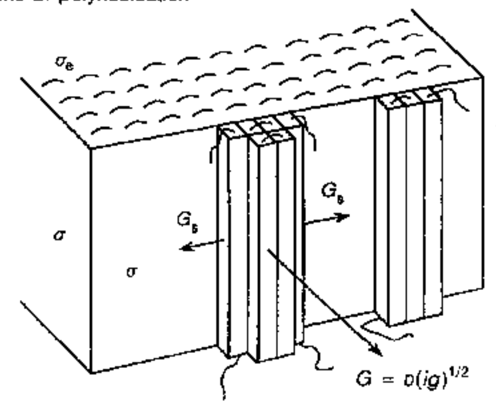


图3-27 在聚合物结晶生长中单成核作用和多核成核作用连同相关的参数和变数(取自 Dosière、1987)

链干的沉积分解成涉及到亚单元，柔性单元的更基本的过程（Frank 和 Tosi，1961）。这个工作是 Point（1979a，b）做的，而 Lauritzen 和 Hoffmann（1973）则引入一个 Ψ 参数，即在结晶作用发生之前增加了一步分子的吸附作用（Hoffmann 等，1975）。

·p. 141·

上面的理论没有考虑局部动力学，即从片晶的增厚作用显露出有链重排作用的可能性。这种链重排作用发生在正在生长的 PEO 单晶的边缘或表现在高压下长成的伸展链 PE 结晶逐渐变细的边缘。Hikosaka（1987）在最近提出了一个结晶作用的理论，其中包括在成核过程的最初阶段有滑动的扩散作用。

将二次成核作用用于探讨聚合物结晶生长得到了折叠长度 l 和生长速率 G 与 ΔT 的正确的依赖关系。然而，出现了 $\log G$ 与 $1/(T\Delta T)$ 的热依赖关系的意外变化和导致引入不同的生长规律（regime）。这些规律在二次成核作用（第一条链干在生长前沿沉积每一单位长度的速率为 i）和三次成核作用的速率常数上是有差别的，导致横向铺展速率 G_s 上有差别。

在高 T_c，垂直于长度 L 的生长前沿的总的线形生长速率 G 是由起始的成核作用的（低）速率 i[事件/(cm·s)]所控制。假如 b 是生长层的厚度

$$G_{\mathrm{I}} = biL$$

在这个单成核作用（mononucleation）规律或规律 I（regime I）中，铺展速率 G_s 远远高于成核速率 i，L_p 是一持续长度（persistence length），它由于性质不明确的障碍物而中断了横向的生长。当成核作用速率 i 加快时，规律 II 在较低温度就起作用。每一生长层上形成很多的核，而不完善的层为加添的成核作用提供了它们自己的场所。在这个多核成核规律（polynucleation regime）中，生长速率为

$$G_{\mathrm{II}} = b(iG_s)^{1/2}$$

当完成一横向层的平均距离（通过 G_s）与链干的分离距离相似时，一个第三规律就起作用。虽然它与目前的上下文不相干，因它只在本体中与极低的 T_c 时才产生。

以 $\log G$ 对 $1/(T\Delta T)$ 的作图中通常可辨认出不同生长规律的存在。事实上，生长速率在三种规律中可表达为

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-\Delta U^*}{R(T - T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-kb\sigma\sigma_e}{\Delta g\, k_B T}\right)$$

在规律 I 和规律 III 中，$k=2$，在规律 II 中，$k=4$。

区别规律 I 和 II 的几何学上的标准是用量纲参数 Z（Lauritzen，1973）

$$Z = \frac{iL^2}{4G_s}$$

对于规律 I 和 II，Z 分别是远低于和高于1。

聚合物单晶的正常生长规律属于规律 I 或规律 II。在 $\log G$ 对 $1/(T\Delta T)$ 作图的曲线中，只有在偶尔情况中有一断折点，例如，在高温和良溶剂中生成的 PE 结晶有此情况（Organ 和 Keller，1986，1987a）。

然而，Point 和 Dosière（1989），Dosière（1990）和 Colet（1990）批判性地讨论了有关生长规律的主要假设，并指出聚合物在溶液结晶作用中的生长规律在实验证据上是缺乏说服力的。

3.8.2.2 聚合物单晶生长的动力学

·p.142·

在聚合物结晶作用理论的分析中，生长动力学是一个重要问题：线性生长速率随温度而变化，生长速率随溶液浓度而变化，分子量分布对生长速率的影响等。沿着这些迹象，在过去几年中开展了许多研究(Blundell 和 Keller，1968a；Cooper 和 Manley，1973；Leung 等，1985)，但在实验步骤上要求在结晶过程的不同阶段取样是令人乏味的。Dosière 等(1985)采用了基于温度猛升(<20s)和在折叠表面上生成台阶的"等时性的(isochronous)"的修饰技术，使实验方法上取得了决定性的进展。典型的是在 $T_c>80$℃使产生5℃的温度跳跃，从而使折叠长度发生2nm 的变动，这一点可以很容易地从单晶的常规投影中看到。这个方法可用于测定准瞬时的生长速率和将它们与瞬时溶液浓度联系在一起。

线性生长速率 G 的浓度依赖性呈现为 $G\sim c^{\alpha}$；系数 α 通常小于1，对于低分子量分数为～0.5，而对于较高分子量为0.3。对一给定的样品来说，α 随 T_c 而慢慢地增大。这种分子量的依赖性可用 Sanchez 和 Di Marzio(1971a，b)提出的一个自成核作用理论来说明。这个理论是依据纤毛的能力，即链端的能力。在大量的链附着在生长层上时，链端不参与而是沉积在首先形成的生长前沿上，并由此引发一个新层的发展。此外，Sanchez 和 Di Marzio 推测生长速率的浓度依赖性在极度稀释时，应该变成一直线的关系。这一点已有 Toda 等(1986)在浓度低到10^{-6}时用实验验证了的，而转变则发生在 $c=10^{-3}$时。

生长速率随结晶作用的完成程度而变化的关系，可以通过结晶尺寸 x 来测量。在任何时候，$G(t)=G_0(1-x^2)$。Point 等(1986)指出生长速率随 x 下降得比从浓度依赖性所期望的还要快，并证明这个效应是与分子量的分数有联系。这个效应对分子量相当低的窄的级分是非常明显的，但对较高分子量的物质则不明显。对分子量分级作用的效应已积累起了相当多的作用，例如，测定聚合物中已结晶的级分的分子量和上层清液级分的分子量(Prime 和 Wunderlich，1969)。鉴于分级作用所引起的生长速率随结晶温度而变化，因而需要考虑起始生长速率 G_0从 $\log G$ 对$1/(T\Delta T)$的常规作图中显示出一简单的线性关系；早先观察到偏离于直线性的现象，看来是与实验上对高温时的起始生长速率的估计不足有关。

采用从制备型 GPC 得到的多分散性指数为～1.1到1.3的分子量明确的级分对单晶的生长速率进行了最广泛的研究，Leung 等(1985)观察了分子量范围为～3000到10 000的低分子量级分，它们的生长速率对温度作图的曲线上显示出一最低点，而对分子量3000到4000的级分，整个生长速率曲线看来是由两条支线组成的，这种情况使人联想到从本体中生长的低分子量聚环氧乙烷结晶的生长速率曲线是同样的(图3-21)。

·p.143·

3.8.2.3 生长几何学和结晶习性

正如 Point 和 Dosière(参阅 Dosière，1989)，和 Toda 和 Kiho(1987)最近的工作所证实，以及 Armitstead 和 Goldbeck-Wood(1991)在最近的综述中所讨论的，单晶生长机理的研究使我们深刻洞悉到结晶生长理论的各个参数。

规律 I 中的一个重要假设是存在一个所谓的持续长度 L_P。L_P 在规律 I 中是用来避免

在生长面长度上 G 的均衡。L_P 的起初估计值为1μm 等级，但是用等时的修饰技术所能观察到的最小生长面没有显示出生长速率有所下降，即 PE 单晶的 L_P 必然处在200nm 范围内(Point 等，1986)。此外，Colet(1990)和 Dosière(1990)批判地讨论了持续长度本身的概念。

Colet 等(1986)推测含有200个生长扇面的 PE 单晶会提供一种形态上的方法用二次成核作用来评估生长的控制。

假如生长速率随 L 而增大，加快的生长速率会产生一较小的生长扇面，即降低了 L。分子量为115 000和 $c\sim2\times10^{-3}$的 PE 在86～92℃时出现稳定态的生长条件。它们所产生的单晶示意在图3-28a，它的临界长度 $L^*=250$nm，必然属于动力学长度 L_k 的等级。

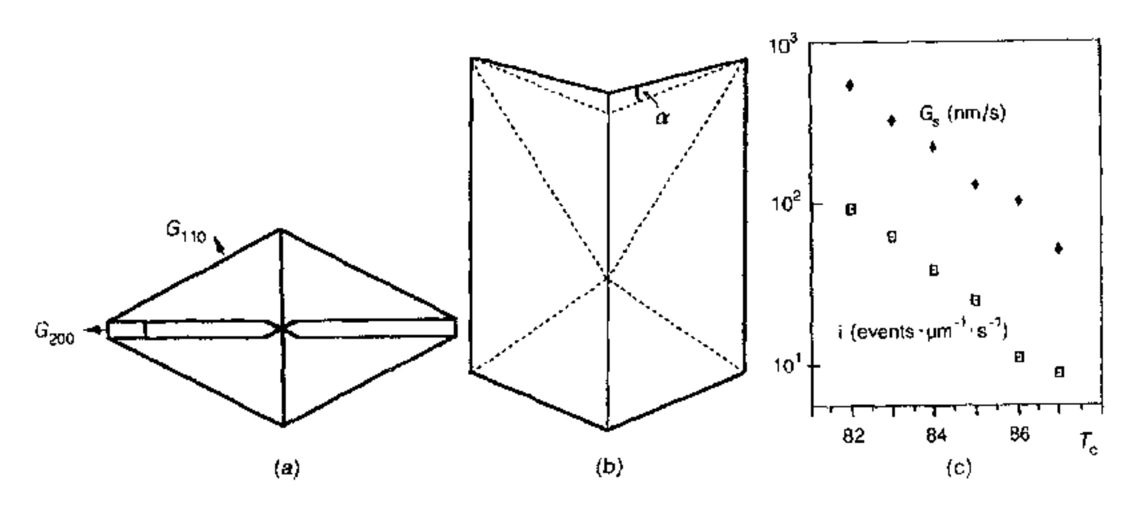


图3-28 起始沉积速率 i 和横向铺展速率 G_s 的测定。(a)(200)微扇形的稳定态生长规律。(b)PE 的(110)孪生结晶连同一个在重返回拐角处的优选的成核场所。靠近孪生平面的(110)生长平面以 α 角度偏离开结晶学上的(110)平面。(c)从对-二甲苯中生长的 PE 单晶用上面的步骤测定了 G_s 和 i 的变化情况

G_s 和 i 或至少它们的比率的测定主要依据聚合物单晶的形态，其中一种特别的生长特性保证给三次成核作用一个永久的位置，即避免了起始的沉积步骤 i。例如，在复合的结晶中，(图3-22c)这点已被证实，链已伸展部分的生长速率超过了一次折叠的链的生长速率并推进了后者的生长(与图3-22b 比较一下)。更常见的是孪生晶体可以为成核作用提供了一个有利的场所；例如，PE 的(110)孪晶就经历较快的生长速率并导致板条状的形态(图3-9a)。在生长过程中，孪生组分相互为新的晶层提供了成核的场所；在这些结晶中，起始的成核作用 i 在孪晶边界处是一个不费力的过程。因此贴近孪晶边界的生长平面向结晶平面倾斜(图3-28b)，这个特征使它接近铺展速率 G_s，并从而达到 i(Toda 和 Kiho，1987)。图3-28c 介绍了由 Colet(1990)测定从二甲苯溶液中生长的 PE 结晶的 G_s 和 i 值；它们会随温度而有很强的变化。

·p.144·

近年来，带有弯曲边缘的结晶引起生长机理和结晶生长理论的研究得以复活。经典的成核作用理论适用于平坦表面的生长，即具有多边形习性的 PE 结晶的很多结晶条件(链烷烃稀释剂，在高 T_c 的不良溶剂，本体等)会诱发双凸透镜形的或者甚至是圆形的生长面(图3-22和3-23)。这种弯曲面，从分子标准上说是粗糙的，即有很多成核的场所，它们对生

长不会成为成核的障碍。各种不同的途径已用于分析弯曲边缘。Sadler(1983)用一种粗糙表面方法(rough surface approach),即假定在通常只有在高T_c时能观察到的生长规律,其中链干在粗糙表面上的统计附着阻碍了结晶小平面的发展。其它的方法是建立在经典的二次成核理论的变异的基础上和依靠Frank的二次成核的结晶生长公式(Frank,1974)但前进的步骤则被作为杂质的溶剂所阻挡(Toda,1986)。有些方法考虑了移动步骤(Mansfield,1988)或引入与晶格膨胀有联系的一种晶格张力,这种膨胀对容纳折叠是必需的(Hoffman和Miller,1989)。最近,Point和Miller(1991)主要依据Frank的具有移动边界的生长公式对各种椭圆形聚合物结晶作了解释,同时他们对Hoffman等(1975)发展的成核作用控制的生长理论和Sadler所提倡的粗糙表面生长理论进行了调解。

因而概括一下,结晶作用的动力学理论经过各种掺和和多年的成熟能说明聚合物结晶的主要特点:链折叠作用和折叠长度依赖于温度、生长速率以及它的浓度和温度依赖性、生长形态。然而,过去几年为了对实验的新发现和很多机理或推测受到公开的批判而作出一种响应,结晶作用理论已有很多的调整和修正:这些理论只有一点儿预言能力。在有关结晶生长起始阶段的分子重排问题上有了新的发现,预计结晶作用的理论会有更多的修正。

·p. 145·

3.8.3 聚合物单晶的形变和变换

单晶为研究聚合物中的形变和变换过程提供了理想的模型体系。这里用两个例子来说明:

——晶胞水平的结晶变换作用可以自动地或在外加机械应力下发生;

——聚乙烯单晶簇(mat)的形变行为可以看作是一个人工创造的,明显解缠的聚合物大块。

3.8.3.1 自动的和诱发的结晶相转变

聚-1-丁烯以三种不同的相结晶,在溶液中则成单晶(Holland和Miller,1964;Chau和Geil,1984)。Ⅱ型是一种具有11_3螺旋构象和四方形晶胞对称性的结晶变体,它能自动地转换成Ⅰ型(3_1-螺旋、六方形对称性)。Holland和Miller观察到这种转换作用依赖于生长面(growth,face)(即折叠取向):在Ⅱ型的正方形结晶中,Ⅰ型的晶胞发生两种相互成90°的取向作用,相当于不同的生长扇面。此外,当这些折叠被牢牢地贴在一碳质支撑薄膜时,即被钉住,那么转换作用就被制止。这些实验上的发现还没有在分子的地位上加以分析。值得进一步的考虑。

3.8.3.2 聚合物结晶的形变

在拉伸时,聚合物晶格产生形变,它可明显地受到折叠的存在和方向性的影响。发生在PE单晶中的形变早已研究过,Kiho等(1964)检测到形变的四种类型,其中涉及孪生与相改变的不同结合方式(从正交的到单斜的改变)。这四种类型是依拉伸和结晶轴和折叠方向的相对取向而定的。对其它体系的相似研究也有报道(Wunderlich,1973,1976,1980)。

曾有人考虑过在结晶性聚合物中的形变作用机理可能还涉及位错活动(例如,Keith 和 Passaglia,1964)。由于链的折叠作用,它们是严格受到限制的,因而在聚合物的形变过程中不起多大的作用。

3.8.3.3 聚合物单晶簇的形变

最近开发的由高分子量聚烯烃(主要是 PE,但也包括 iPP 等)制成的高模量纤维已预告分子的缠结作用会明显影响到结晶性聚合物的拉伸度。带缠结链的本体结晶聚合物的最大拉伸比为~10或低于此值。

在稀溶液中进行结晶时会产生或多或少的连续沉积作用,使单晶中的分子比从本体结晶中的分子较少缠结在一起。因而粘结在一起的单晶簇可以当作是本体聚合物,在其中,链被围困在一薄片中因而在它们薄片中的毗邻链或在附近薄片中的毗邻链很难相互缠结。因而它们可以作为试验材料来研究经各种不同的物理或化学处理(退火、交联等)时的拉伸性。

·p.146·

早先的研究[例如 Miyasaka 和 Ishikawa(1973)]已说明经拉伸的单晶簇有可形变性和性能上的改进。对这些体系的最近研究结果又证实单晶簇,特别是由超高分子量(UHMW)物质生成的,在低于熔融温度(即在≈110~120℃)时,有一种异常的可拉伸性。Kanamoto 等(1983)曾报道过,对于一个两阶段形变过程,形变比可达≈250,致使其抗张模量接近理论值(≈220GPa)。更近期的结果可以在综述中找到。在退火时,拉伸比会迅速丧失(Lemstra 和 Kirschbaum,1985;Lemstra 等,1987a,b)。UHMW PE 单晶簇在142℃进行退火20s,就会使原先能达到的 λ 值由>70降到~25。退火(熔化)30s 就回复到本体结晶物质的性能(λ_{max}~5)。有关链缠结对拉伸性和对生产具有超高模量的纤维的可能性所带来的影响已在凝胶-纺丝过程中[包括超拉伸(Ulltradrawing)在内]探讨过(Lemstra 等,1987a,b)。

3.9 结 束 语

聚合物单晶代表一种非常复杂的球晶形态的一个相对简单的状态。这种球晶形态通常只在本体结晶作用中才产生的。在此同时,它们具有本体聚合物结晶的主要特征,即链折叠和有联系的片晶厚度。聚合物单晶当然是一种简化的结晶,但不是本体结晶习性的一种过分简化的结晶。因而,对聚合物单晶的研究为了解聚合物的结晶作用,从总的来看,是有帮助的。历史上的第一个和仍然是最有价值的贡献是认识了链的折叠作用本身。在随后的30年中,除了由于有争议的一些问题的争吵所引发的若干过于专门的研究外,聚合物单晶的研究已在有关结晶结构和缺陷、链折叠结构、链折叠的开始、结晶动力学和机理等方面产生了一系列正常结果。鉴于聚合物单晶的主要特性已很好地被确认,除了尚有几个还在不断发展中的争论问题以外,新技术的进展和新的问题的涌现,将单晶当作结晶性聚合物质的模型形态来研究将会继续保持关心。

3.10 致　　谢

著者们对众多的同事们和同行们表示深切的感谢。他们曾经借给未发表的或尚未发表的资料，指出了他们忽略掉的各种工作，和提出有帮助的评论和讨论。他们还要感谢 S. Graff，C. Straupè，和 A. Schierer 为完备这项工作所作出的贡献。

3.11 参考文献

Abe, K., Niinomi, M., Takayanagi, M. (1970), *J. Macromol. Sci.-Phys. B4*, 87–108.

Allegra, G. E., Benedetti, E., Pedone, C. (1970), *Macromolecules 3*, 727–735.

Ando, I., Sorita, T., Yamanobe, T., Komoto, T., Sato, H., Deguchi, K., Imanari, M. (1985), *Polymer 26*, 1864–1868.

Arlie, J. P., Spegt, P., Skoulios, A. (1966a), *Makromol. Chem. 99*, 160–174.

Arlie, J. P., Spegt, P., Skoulios, A. (1966b), *Makromol. Chem. 104*, 212–229.

Armitstead, K. A., Goldbeck-Wood, G. (1991), *Review of Polymer Crystallization Theories*, in press.

Atkins, E. D. T. (1979), in: *Applied Fibre Science*, Vol. 3: Happey, F. (Ed.). London: Academic Press, Chap. 8, pp. 311–369.

Atkins, E. D. T., Keller, A., Sadler, D. M. (1972), *J. Polym. Sci. A-2 10*, 863–875.

Bank, M. I., Krimm, S. (1969), *J. Polym. Sci. A-2 7*, 1785–1809.

Barham, P. J., Keller, A. (1989), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 27*, 1029–1042.

Barham, P. J., Chivers, R. A., Keller, A., Martinez-Salazar, J., Organ, S. J. (1985), *J. Mat. Sci. 20*, 1625.

Barrett, C., Massalski, T. B. (1966), in: *Structure of Metals*. New York: McGraw-Hill, pp. 406.

Bassett, A., Hodge, A. M. (1981), *Proc. Roy. Soc. A 377*, 61–71.

Bassett, D. C. (1958), *Phil. Mag. 3*, 1042.

Bassett, D. C. (1964), *Phil. Mag. 10*, 595–615.

Bassett, D. C. (1976), *Polymer 17*, 460–470.

Bassett, D. C. (Ed.) (1982), in: *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1. London: Applied Science Publishers, Chap. 3.

Bassett, D. C., Olley, R. H. (1984), *Polymer 25*, 935–943.

Bassett, D. C., Frank, F. C., Keller, A. (1963a), *Phil. Mag. 8*, 1739–1752.

Bassett, D. C., Keller, A., Mitsuhashi, S. (1963b), *J. Polym. Sci. A 1*, 763–788.

Bassett, D. C., Blocks, S., Piermarini, G. J. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 4146–4150.

Bassett, D. C., Olley, R. H., Al Raheil, I. A. M. (1988), *Polymer 29*, 1539–1543.

Bendet, I. J., Goldstein, D. A., Lauffer, M. A. (1960), *Nature 187*, 781–782.

Bevis, M. (1978), *Colloid & Polym. Sci. 256*, 234–240.

Bidd, I., Holdup, D. W., Whiting, M. C. (1987), *J. Chem. Soc., Perkins Trans. 1*, 2455.

Bloor, D. (1982), in: *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1: Bassett, D. C. (Ed.). London: Applied Science Publishers, pp. 151–193.

Blundell, D. J., Keller, A. (1968a), *J. Macromol. Sci. Phys. B2*, 301–336.

Blundell, D. J., Keller, A. (1968b), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 6*, 433–440.

Blundell, D. J., Keller, A. (1973), *J. Macromol. Sci. Phys. B7*, 253–261.

Blundell, D. J., Keller, A., Kovacs, A. J. (1966a), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 4*, 481–486.

Blundell, D. J., Keller, A., Ward, I. M., Grant, I. J. (1966b), *J. Polym. Sci. B4*, 781–786.

Briber, R. M., Thomas, E. L. (1985), *Polymer 26*, 8–16.

Brisse, F. (1990), in: *Electron Crystallography of Organic Molecules, Nato ASI Ser., Ser. C., Vol. 328:* Fryer, J. R., Dorset, D. L. (Ed.), pp. 63–75.

Brückner, S., Meille, S. V. (1989), *Nature 340*, 455–457.

Brückner, S., Meille, S. V., Petraccone, V., Pirozzi, B. (1991), *Prog. Polym. Sci. 16*, in press.

Buckley, C. P., Kovacs, A. J. (1984), in: *Structure of Crystalline Polymers:* Hall, I. H. (Ed.). London: Elsevier Applied Science Publ., pp. 261–307.

Bunn, C. W., Howells, E. R. (1954), *Nature 174*, 549–551.

Chang, C., Krimm, S. (1984), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 22*, 1871–1884.

Chanzy, H., Folda, T., Smith, P., Gardner, K., Revol, J. F. (1986), *J. Mat. Sci. Lett. 5*, 1045–1047.

Chau, K. W., Geil, P. H. (1984), *J. Macromol. Sci. Phys. B23*, 115–142.

Cheam, T. C., Krimm, S. (1981), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19*, 423–447.

Cheng, S. Z. D., Chen, J. (1990), *J. Polym. Sci. Polym. Letters 28*, 233.

Cheng, S. Z. D., Zhang, A., Chen. J. (1990), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 28*, 233–239.

Claffey, W., Gardner, K. H., Blackwell, J., Lando, J. B., Geil, P. H. (1974), *Phil. Mag. 30*, 1223.

Clark, E. S., Muus, L. T. (1962), *Z. Kristallogr. 117*, 108–119.

Cochran, W., Crick, F. H. C., Vand, V. (1952), *Acta Crystallogr. 5*, 581.

Cohen, Y., Frost, H. H., Thomas, E. L. (1982), in: *Reversible Polymeric Gels and Related Systems:* Russo, P. S. (Ed.). Washington, DC: A.C.S. Symposium Series, Chap. 12, pp. 181–198.

Colet, M.-C. (1990), Ph.D. Thesis, Univ. Mons Hainaut, Mons.

Colonna-Cesari, F., Premilat, S., Heitz, F., Spach, G., Lotz, B. (1977), *Macromolecules 10*, 1284–1288.

Cooper, M., St. J. Manley, R. (1973), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 11*, 363–367.

Corradini, P., Giunchi, G., Petracone, J., Pirozzi, B., Vidal, H. M. (1980), *Gazz. Chim. Ital. 110*, 413.

Davé, R. S., Farmer, B. L. (1988), *Polymer 29*, 1544–1554.

DiCorleto, J. A., Bassett, D. C. (1990), *Polymer 31*, 1971–1978.

Di Marzio, E. A., Guttman, C. M. (1980), *Polymer 21*, 733–744.

Ding, N., Amis, E. J., Salovey, R., Briber, R. M. (1989), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 27*, 489–496.

Dorset, D. L. (1986), *J. Macromol. Sci. Phys. B25*, 1–20.

Dorset, D. L. (1989), in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1: *Polymer Characterization:* Allen, G. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 651–668.
Dorset, D. L. (1991 a), *Macromolecules 24*, 1175–1178.
Dorset, D. L. (1991 b), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, in press.
Dorset, D. L., Hauptman, H. A. (1976), *Ultramicroscopy 1*, 195.
Dorset, D. L., Moss, B. (1983), *Polymer 24*, 291–294.
Dorset, D. L., Hanlon, J., McConnell, C. H., Fryer, J. R., Lotz, B., Wittmann, J. C., Beckmann, E., Zemlin, F. (1990), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87*, 1696–1700.
Dosière, M. (1989), *Crystal Growth in Polyethylene*, in: *Handbook of Polymer Science and Technology:* Cheremisinoff, N. P. (Ed.). New York, Basel: Marcel Dekker, pp. 362–436.
Dosière, M., Colet, M. C., Point, J. J. (1986), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24*, 345–356.
Dreyfuss, P., Keller, A., Willmouth, F. M. (1972), *J. Polym. Sci. A2 10*, 857–861.
Farina, M., Di Silvestro, G. (1980), *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1406.
Fava, R. A. (1971), *J. Polym. Sci. D: Macromol. Rev. 5*, 1–108.
Fischer, E. W. (1957), *Z. Naturforsch. 12a*, 753–754.
Fischer, E. W., Kloos, F. (1970), *J. Polym. Sci. B8*, 685–693.
Fischer, E. W., Kloos, F., Lieser, G. (1969), *Polym. Lett. B7*, 845–850.
Flory, P. J. (1962), *J. Am. Chem. Soc. 84*, 2857–2867.
Flory, P. J., Yoon, D. Y., Dill, K. A. (1984), *Macromolecules 17*, 862–868.
Frank, F. C. (1974), *J. Cryst. Growth 22*, 233.
Frank, F. C. (1979), *Disc. Faraday Soc. 68*, 7–13.
Frank, F. C., Tosi, M. (1961), *Proc. Royal Soc. A 263*, 323–329.
Frank, F. C., Keller, A., O'Connor, A. (1959), *Phil. Mag. 4*, 200–214.
Fraser, R. D. B., Mac Rae, T. P. (1973), *Conformation in Fibrous Proteins*. New York: Academic Press.
Gardner, K. H., Matheson, R. R., Avakian, P., Chin, Y. T., Gierke, T. D. (1983), *Abst. Pap. ACS 186*, 37.
Geil, P. H. (1963), *Polymer Single Crystals*. New York: Wiley-Interscience.
Giannoni, G., Padden, F. J. Jr., Keith, H. D. (1969), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 62*, 964–971.
Guttman, C. M., Di Marzio, E. A. (1982), *Macromolecules 15*, 525–531.
Harrison, I. R., Keller, A., Sadler, D. M., Thomas, E. L. (1976), *Polymer 17*, 736–739.
Hikosaka, M. (1987), *Polymer 28*, 1257–1264.
Hikosaka, M., Seto, T. (1973), *Polymer 5*, 111–127.
Hikosaka, M., Seto, T. (1982), *Jap. J. Appl. Phys. 21*, L332–L334.
Hikosaka, M., Seto, T. (1984), *Jap. J. Appl. Phys. 23*, 956–958.
Hoffman, J. D., Miller, R. L. (1988), *Macromolecules 21*, 3038–3051.
Hoffman, J. D., Miller, R. L. (1989 a), *Macromolecules 22*, 3502–3505.
Hoffman, J. D., Miller, R. L. (1989 b), *Macromolecules 22*, 3038–3054.
Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I. (1975), in: *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3: Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum Press, Chap. 7.
Holland, V. F. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 3235–3241.
Holland, V. F., Lindenmeyer, P. H. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 3049–3056.
Holland, V. F., Miller, R. L. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 3241–3248.
Hosemann, R. (1972), in: *The Paracrystalline State of Synthetic Polymers: C.R.C. Critical Reviews in Macromolecules*. Boca Raton: C.R.C. Press, pp. 351–397.
Hudson, S. D., Vezie, D. L., Thomas, E. L. (1990), *Makromol. Chem. Rapid. Commun. 11*, 657–662.
Ihn, K. J., Tsuji, M., Isoda, S., Kawagushi, A., Katayama, K., Tanaka, Y., Sato, H. (1989), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 10*, 185–188.
Ihn, K. J., Tsuji, M., Isoda, S., Kawaguchi, A., Katayama, K., Tawaka, Y., Sato, H. (1990 a), *Macromolecules 23*, 1788–1793.
Ihn, K. J., Tsuji, M., Isoda, S., Kawaguchi, A., Katayama, K., Tawaka, Y., Sato, H. (1990 b), *Macromolecules 23*, 1781–1787.
Iovleva, M. M., Pakov, S. P. (1982), *Polym. Sci. USSR 24*, 236.
Isoda, S., Tsuji, M., Ohara, M., Kawaguchi, A., Katayama, K. (1983), *Polymer 24*, 1155–1161.
Jaccodine, R. (1955), *Nature 176*, 305–306.
Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M., Porter, S. (1983), *Polymer J. 15*, 327–329.
Kay, H. F., Newmann, B. A. (1968), *Acta Cryst. 24*, 615.
Keith, H. D. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 3115–3126.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1984), *Polymer 25*, 28–42.
Keith, H. D., Passaglia, E. (1964), *J. Res. Nat. Bur. Stand. 68A*, 513.
Keith, H. D., Giannoni, G., Padden, F. J. (1969), *Biopolymers 7*, 775–792.
Keith, H. D., Vadimsky, R. G., Padden, F. J. (1970), *J. Polym. Sci. A2 8*, 1687–1696.
Keith, H. D., Padden, F. J., Lotz, B., Wittmann, J. C. (1989), *Macromolecules 22*, 2230–2238.
Keith, H. D., Giannoni, G., Padden, F. J. (1969), *Biopolymers 7*, 775–792.
Keller, A. (1957), *Phil. Mag. 2*, 21.
Keller, A. (1967), *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 219*, 118–131.
Keller, A. (1968), *Rep. Progr. Phys. 31*, 623–704.
Keller, A. (1982), in: *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1: Bassett, D. C. (Ed.). London: Applied Science Publishers, pp. 37–113.
Keller, A. (1991), in: *Chain Folded Crystallization of Polymers, from Discovery to the Present Day: a Personalized Journey: Sir Charles Frank, OBE, FRS; 80th Birthday Tribute:* Chambers, R. G., Enderly, J. D., Keller, A., Lang, A. R., Steeds, J. W. (Eds.). Bristol, New York: Adam Hilger, pp. 265–306
Keller, A., Sadler, D. M. (1973), *J. Macromol. Sci.*

Phys. B7, 263–277.
Kent, S., Geil, P. H. (1991), *Polymer Bull. 26*, 579.
Khoury, F. (1966), *J. Res. Natl. Bur. Std. USA 70 A*, 29–61.
Khoury, F. (1979). *Disc. Faraday Soc. 68*, 403.
Khoury, F., Passaglia, E. (1976), in: *The Morphology of Crystalline Synthetic Polymers: Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3: *Crystalline and Non-Crystalline Solids:* Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum Press, 335–496.
Kiho, H., Peterlin, A., Geil, P. H. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 1599–1605.
Kitamaru, R., Horii, F., Murayama, K. (1986), *Macromolecules 19*, 636–643.
Kleinschmidt, A. K., Lang, D., Jackerts, D., Zahn, R. (1962), *Biochim. Biophys. Acta 61*, 857–864.
Klug, A., DeRosier, D. J. (1966), *Nature 212*, 29–32.
Koenig, J. L., Agboatwalla, M. C. (1968), *J. Macromol. Sci. B2*, 391–420.
Kojima, M. (1967), *J. Polym. Sci. A2 5*, 615–622.
Kovacs, A. J., Gonthier, A. (1972), *Kolloid-Z. u. Z. Polym. 250*, 530–551.
Kovacs, A. J., Straupé, C. (1979), *Disc. Faraday Soc. 68*, 225–238.
Kovacs, A. J., Straupé, C. (1980), *J. Crystal Growth 48*, 210–226.
Kovacs, A. J., Lotz, B., Keller, A. (1969), *J. Macromol. Sci. Phys. B3*, 385–425.
Kovacs, A. J., Gonthier, A., Straupé, C. (1975), *J. Polym. Sci. Polym. Symp. 50*, 283–325.
Krimm, S., Cheam, T. C. (1979), *Disc Faraday Soc. 68*, 244–250.
Kumar, S. K., Yoon, D. Y. (1989), *Macromolecules 22*, 3458–3465.
Kusanagi, H., Tadokoro, H., Chatani, Y. (1976), *Macromolecules 9*, 531–532.
Kusuyama, H., Miyamoto, N., Chatani, Y., Tadokoro, H. (1983), *Polym. Comm. 24*, 119.
Labaig, J. J. (1978), Ph.D. Thesis, Strasbourg.
Lauritzen, J. I. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 4353–4359.
Lauritzen, J. I., Hoffman, J. D. (1960), *J Res. Nat. Bur. Stand. A64*, 73–102.
Lauritzen, J I., Hoffman, J. D. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 4340.
Lee, K. S., Wegner, G. (1985), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 6*, 203–208.
Lemstra, P. J., Kirschbaum, R. (1985), *Polymer 26*, 1372–1384.
Lemstra, P. J., Kirschbaum, R., Ohta, T., Yasuda, H. (1987a), in: *Developments in Oriented Polymers*, Vol 2: Ward, I. M. (Ed.). London, New York: Elsevier Applied Science, pp. 39–77.
Lemstra, P. J., van Aerle, W. A. M. J., Bastiaansen, C. W. N. (1987b), *Polymer J. 19*, 85–98.
Leung, W. M., St. John Manley, R., Panaras, A. R. (1985), *Macromolecules 18*, 746, 753, 760–771.
Lieser, G., Lee, K. S., Wegner, G. (1988), *Colloid & Polym. Sci. 266*, 419–428.
Lotz, B., Brack. A. (1979), in: *Applied Fibre Science:* Happey, F. (Ed.) London: Academic Press, pp. 371–410.
Lotz, B., Keith, H. D. (1971), *J. Mol. Biol. 61*, 201–215.
Lotz, B., Wittmann, J. C. (1986), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24*, 1541–1558.
Lotz, B., Wittmann, J. C. (1990), in. *Electron Crystallography of Organic Molecules, Nato ASI Series C*, Vol. 328: Fryer, J. R., Dorset, D. L. (Eds.), pp. 217–226.
Lotz, B., Kovacs, A. J., Bassett, G. A., Keller, A. (1966), *Kolloid-Z. u. Z. Polym. 209*, 115–128.
Lotz, B., Kovacs, A. J., Wittmann, J. C. (1975), *J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 13*, 909–927.
Lotz, B., Colonna-Cesari, F., Heitz, F., Spach, G. (1976), *J. Mol. Biol 106*, 915–942.
Lotz, B., Heitz, F., Spach, G. (1977), in: *Structure and Properties of Biopolymers: Proc. 1st Cleveland Sympos. on Macromolecules 39*. 59.
Lotz, B., Gonthier-Vassal, A., Brack, A., Magoshi, J. (1982), *J. Mol. Biol. 156*, 345–357.
Lotz, B., Lovinger, A., Cais, R. E. (1988), *Macromolecules 21*, 2375–2382.
Lotz, B., Graff, S., Straupé, C., Wittmann, J. C. (1991), *Polymer 32*, 2903–2910.
Lovinger, A. J. (1982), in: *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1: Bassett, D. C. (Ed.). London: Elsevier Applied Science Publishers, Chap. 5.
Lovinger, A. J., Davis, D. D. (1985), *Polym. Comm. 26*, 322–324.
Lovinger, A. J., Davis, D. D. (1986). *Macromolecules 19*, 1861–1867.
Lovinger, A. J., Davis, D. D., Lotz, B. (1991), *Macromolecules 24*, 552–560.
Luciani, L., Seppälä, J., Löfgren, B. (1988), *Prog. Polym. Sci. 13*, 37–62.
Magill, J. H. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 3249–3259.
Mandelkern, L. (1979), *Disc. Faraday Soc. 68*, 310–319.
Mansfield, M. L. (1983), *Macromolecules 16*, 914–920.
Mansfield, M. L. (1988), *Polymer 29*, 1755–1760.
Marks, B. S., Carr, S. H. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 6526–6531.
Marks, B. S., Carr, S. H. (1985), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23*, 1563–1572.
Marqusee, J. A. (1989), *Macromolecules 22*, 472–476.
Marqusee, J. A., Dill, K. A. (1986), *Macromolecules 19*, 2420–2426.
Martin, D. C., Thomas, E. L. (1991), *Phil. Mag. A 63*, 903–922.
McBrierty, V. J. (1979), *Disc. Faraday Soc. 68*, 78–86.
McMahon, P. E., McCullough, R. L., Schlegel, A. A. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 4123.
Meille, S. V., Konishi, T., Geil, P. H. (1984), *Polymer 25*, 773–777.
Meille, S. V., Brückner, S., Lando, J. B. (1989), *Polymer 30*, 786–792.
Miyasaka, K., Ishikawa, K. (1973), *Prog. Polym. Sci. Japan 6*, 153–197.
Moss, B., Dorset, D. (1983), *Polymer 24*, 291–294.
Olley, R. H., Bassett, D. C. (1982), *Polymer 23*, 1707–1710.
Olley, R. H., Bassett, D. C. (1989), *Polymer 30*, 399–409.
Olley, R. H., Hodge, A. M., Bassett, D. C. (1979),

J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 627–643.
Organ, S. J., Keller, A. (1985), *J. Mat. Sci. 20*, 1602.
Organ, S. J., Keller, A. (1986), *J. Polym. Sci B, Polym. Phys. 24*, 2319–2335.
Organ, S. J., Keller, A. (1987a), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 25*, 2409–2430.
Organ, S. J., Keller, A. (1987b), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 25*, 67–72.
Organ, S. J., Ungar, G., Keller, A. (1989), *Macromolecules 22*, 1995–2000.
Oyama, T., Shiokawa, K., Ishimaru, T. (1973), *J. Macromol. Sci. B8*, 229–239.
Padden, F. J. Jr., Keith, H. D. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 2987–2995.
Palmer, R. P., Cobbold, A. J. (1964), *Makromol. Chem. 74*, 174.
Patel, G. N. (1980), *Chemical Methods in Polymer Physics*, in: *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16B, *Polymers 3*: Fava, R. A. (Ed.). New York, London: Academic Press, Chap. 8, pp. 237–286.
Patel, G. N., Patel, R. D. (1970), *J. Polym. Sci. A2 8*, 47–59.
Patil, R., Kim, S. J., Smith, E., Reneker, D., Weisenhorn, A. L. (1990), *Polym. Comm. 31*, 455–457.
Pauling, L., Corey, R. B. (1951), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 37*, 235.
Pechhold, W. (1968), *Kolloid-Z. u. Z. Polym. 228*, 1–38.
Perez, S., Chanzy, H. (1989), *J. Electron Microscopy Technique 11*, 280–285.
Petraccone, V., Allegra, G., Corradini, P. (1972), *J. Polym. Sci. C 38*, 419–427.
Petraccone, V., Pirozzi, B., Meille, S. V. (1986), *Polymer 27*, 1665–1668.
Phillips, P. J. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53*, 549–604.
Pietralla, M. (1976). *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 254*, 249–257.
Piner, R., Reifenberger, R., Martin, D. C., Thomas, E. L., Apkarian, R. P. (1990), *J. Polym. Sci. C, Polym. Letters 28*, 399–410.
Point, J. J. (1979a), *Disc. Faraday Soc. 68*, 167–176.
Point, J. J. (1979b), *Macromolecules 12*, 770–775.
Point, J. J., Dosière, M. (1989), *Macromolecules 22*, 3501–3502.
Point, J. J., Villers, D. (1992), *J. Crystal Growth*, in press.
Point, J. J., Colet, M.-C., Dosière, M. (1986), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24*, 357–388.
Pradère, P., Thomas, E. L. (1989), *Phil. Mag. A60*, 177.
Pradère, P., Revol, J. F., Nguyen, L., S. J. Manley, R. (1988a), *Ultramicroscopy 25*, 69–80.
Pradère, P., Revol, J. F., S. J. Manley, R. (1988b), *Macromolecules 21*, 2747–2751.
Prime, R. B., Wunderlich, B. (1969), *J. Polym. Sci. A2 7*, 2061–2072.
Rastogi, S., Hikosaka, M., Kawabata, H., Keller, A. (1991), *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*
Reneker, D. H., Mazur, J. (1988), *Polymer 29*, 3–14
Reneker, D. H., Mazur, J. (1991), in: *Computer Simu-*
Reneker, D. H., Mazur, J. (1991), in: *Computer Simulation of Polymers*: Roe, R. J. (Ed.). Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, Chap. 23, pp. 331–340.
Reneker, D. H., Geil, P. H. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 1916–1925.
Revol, J. F., S. J. Manley, R. (1986), *J. Mat. Sci. Lett. 5*, 249.
Richards, R. B. (1946), *Trans. Faraday Soc. 42*, 10–28.
Sadler, D. M. (1983), *Polymer 24*, 1401–1409.
Sadler, D. M., Keller, A. (1970a), *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 239*, 641–654.
Sadler, D. M., Keller, A. (1970b), *Kolloid-Z. u. Z. Polymere 242*, 1081–1092.
Sadler, D. M., Keller, A. (1976), *Polymer 17*, 37–40.
Sadler, D. M., Keller, A. (1977), *Macromolecules 10*, 1128–1140.
Sadler, D. M., Spells, S. J., Keller, A., Guenet, J. M. (1984), *Polymer Commun. 25*, 290–293.
Sanchez, I. C., DiMarzio, E. A. (1971a), *J. Chem. Phys. 55*, 893–908.
Sanchez, I. C., DiMarzio, E. A. (1971b), Macromolecules 4, 677–687.
Sauer, J. A., Morrow, D. R., Richardson, G. C. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 3017–3021.
Schaaf, P., Lotz, B., Wittmann, J. C. (1987), *Polymer 28*, 193–200.
Schelten, J., Ballard, D. G. H., Wignall, G. D., Longman, G., Schmatz, W. (1976), *Polymer 17*, 751–757.
Schilling, F. C., Bovey, F. A., Tseng, S., Woodward, A. E. (1983), *Macromolecules 16*, 808–816.
Schilling, F. C., Bovey, F. A., Tonelli, A. E., Tseng, S., Woodward, A. E. (1984), *Macromolecules 17*, 728–733.
Seto, T., Hara, T., Tanaka, K. (1968), *Jpn. J. Appl. Phys. 7*, 31.
Sharples, A. (1966), in: *Introduction to Polymer Crystallization*: Arnold, E. (Ed.). New York: St. Martin's Press.
Spegt, P. (1970), *Makromol. Chem. 140*, 167–177.
Spells, S. J., Sadler, D. M. (1984), *Polymer 25*, 739–748.
Spells, S. J., Keller, A., Sadler, D. M. (1984), *Polymer 25*, 749–758.
Spells, S. J., Organ, S. J., Keller, A., Zerbi, G. (1987), *Polymer 28*, 697–704.
Spruiell, J. E., Clark, E. S. (1980), in: *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16B: Fava, R. A. (Ed.). London: Academic Press, pp. 1–127.
Stamm, M., Fischer, E. W., Dettenmeyer, M., Convert, P. (1979), *Disc. Faraday Soc. 68*, 263–278.
Stocker, W., Bar, G., Kunz, M., Müller, M., Magonov, S. N., Cantow, H. J. (1991), *Polymer Bull.*, in prep.
Storks, K. H. (1938), *J. Am. Chem. Soc. 60*, 1753–1761.
Tadokoro, H., (1979), in: *Structure of Crystalline Polymers*. New York: J. Wiley.
Tadokoro, H., Tai, K., Yokoyama, M., Kogayashi, M. (1973), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11*, 825–840.
Tanaka, T., Chatani, Y., Tadokoro, H. (1974), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 12*, 515–531.
Tasumi, M., Krimm, S. (1967), *J. Chem. Phys. 46*,

755–766.
Tasumi, M., Krimm, S. (1968), *J. Polym. Sci. A2 6*, 995–1010.
Thomas, E. L., Sass, S. L., Kramer, E. J. (1974), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 12*, 1015–1022.
Till, P. H. (1957), *J. Polym. Sci. 24*, 301–306.
Toda, A. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55*, 3419.
Toda, A., Kiho, H. (1987), *J. Phys. Soc. Jpn. 56*, 1631.
Toda, A., Miyaji, H., Kiho, H. (1986), *Polymer 27*, 1505–1508.
Trzebiatowski, T., Dräger, M., Strool, G. R. (1982), *Makromol. Chem. 183*, 731–744.
Tsuboi, K. (1968), *J. Macromol. Sci. Phys. B2*, 603–622.
Tsuji, M. (1989), in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1: Sir Allen, G. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 415–457.
Tsuji, M., Isoda, S., Ohara, M., Kawagushi, A., Katayama, K. (1981), *Polymer 23*, 1568–1574.
Tsuji, M., Kawamura, H., Kawaguchi, A., Katayama, K. I. (1989a), *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 67*, 77–88.
Tsuji, M., Ohara, M., Isoda, S., Kawaguchi, A., Katayama, K. I. (1989b), *Phil. Mag. B 59*, 393–403
Turnbull, D., Fisher, J. C. (1949), *J. Chem. Phys. 17*, 71.
Udagawa, Y, Keller, A. (1971), *J. Polym. Sci. A2 9* 437–451.
Ungar, G., Keller, A. (1987), *Polymer 28*, 1899–1907.
Vainshtein, B. K. (1964), *Structure Analysis by Electron Diffraction*. Oxford: Pergamon Press.
Vaughan, A. S., Bassett, D. C. (1989), in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1: Sir Allen, G. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 415–457.
Voigt-Martin, I. G., Mandelkern, L. (1981), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19*, 1769–1790.
Waddon, A., Keller, A., Blundell, D. J. (1992), *Polymer*, in press.
Watson, J. D., Crick, F. H. C. (1953a), *Nature 171*, 737.
Watson, J. D., Crick, F. H. C. (1953b), *C.S.H. Symp. Q. Biol. 18*, 123–131.
Wegner, G. (1979), *Pure and Applied Chem. 49*, 443.
Wittman, J. C., Kovacs, A. (1970), *Ber. Bunsen Gesell. 74*, 901–904.
Wittmann, J. C., Lotz, B. (1982), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 3*, 733–738.
Wittmann, J. C., Lotz, B. (1985), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23*, 205–226.
Wood, B. A., Thomas, E. L. (1986), *Nature 324*, 655.
Wunderlich, B. (1973), in: *Macromolecular Physics*, Vol. 1. London: Academic Press.
Wunderlich, B. (1976), in: *Macromolecular Physics*, Vol. 2. London: Academic Press.
Wunderlich, B. (1980), in: *Macromolecular Crystals*, Vol. 3. London: Academic Press.
Wunderlich, B. (1991), in: *6. ATHAS Report*, ORNL and University of Tennessee, p. 19.
Yeung, P. H. J., Young, R. J. (1986), *Polymer 27*, 202–210.
Young, R. J. (1987), in: *Developments in Oriented Polymers*, Vol. 2: Ward, I. M. (Ed.). London, New York: Elsevier Applied Science, pp. 1–38.
Yu, T., Guo, M. (1990), *Prog. Polym. Sci. 15*, 825–908.
Zemlin, F., Reuber, E., Beckmann, B., Zeitler, E., Dorset, D. L. (1985), *Science 229*, 461–462.
Zerbi, G. (1983), *Infra-Red Raman Spectra 11*, 301.
Zhang, W., Thomas, E. L. (1992), *Polymer*, in press.

一般阅读资料

Bassett, D. C. (Ed.) (1982), *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1 London: Applied Science Publishers.
Bassett, D. C. (Ed.) (1988), *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 2. London: Applied Sciences.
Dosière, M. (1989), *Crystal Growth in Polyethylene*, in: *Handbook of Polymer Science and Technology*: Cheremisinoff, N. P. (Ed.). New York, Basel: Marcel Dekker.
Faraday Discussions of the Chemical Society, Vol. 68 (1979).
Geil, P. H. (1963), *Polymer Single Crystals*. New York: Wiley-Interscience.
Keller, A. (1968), *Polymer Crystals*, in: *Rep. Prog. Phys. 31*, 623–704.
Phillips, P. J. (1990), *Polymer Crystals*, in: *Rep. Prog. Phys. 53*, 549–604.
Tadokoro, H. (1979), in: *Structure of Crystalline Polymers*. New York: J. Wiley.
Wunderlich, B. (1973), *Crystal Structure, Morphology, Defects*, in: *Macromolecular Physics*, Vol. 1. London: Academic Press.
Wunderlich, B. (1976), *Crystal Nucleation, Growth Annealing*, in: *Macromolecular Physics*, Vol. 2. London: Academic Press.
Wunderlich, B. (1980), *Crystal Melting*, in: *Macromolecular Physics*, Vol. 3. London: Academic Press.

4 半结晶聚合物的结晶和形态

Peter J. Barham
H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Bristol, U. K.
(陈寿羲 译 沈静姝 校)

目录

符号与缩语表

a,b,c	晶轴
A_0,A_1,B_0,B_1	产生晶核的前后步速度方程中所定义的系数
ΔF	结晶过程自由能的变化
g	形成的一个核扩展横过表面的速度
G	结晶生长速率
$G_{\mathrm{I}},G_{\mathrm{II}},G_{\mathrm{III}}$	分别为状态Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ中的结晶生长速率
G_0	决定绝对结晶生长速率的常数
$G_{\mathrm{I}0},G_{\mathrm{II}0},G_{\mathrm{III}0}$	分别在状态Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ中决定绝对结晶生长速率的常数
h	普朗克常量
ΔH	结晶过程热焓的变化
i	表面成核速率
I	总的成核速率
I_0	决定绝对成核速率的常数

k	玻尔兹曼常量
L	基体的长度
l_1, l_2, l_3	晶体厚度
l_{min}	最小稳定的晶体厚度
l_g^*	初始片晶厚度
$\langle l \rangle$	平均晶体厚度
δl	$=l_g^* - l_{min}$
N_0	分子的数目
R	气体常数
$S(l)$	熔融
T	绝对温度
T_n	成核温度
T_∞	热力学常数
T_m^0	平衡熔点
U^*	热力学常数
β	代表分子到达表面的速度的转移项
β_0	常数
σ	表面自由能
σ_e	在包容一个分子的体积元的端面上的表面能，在该端面上链露出或折叠
σ_s	晶体和外表面之间的界面能
σ_{os}	外表面和熔体之间的界面能
$\Delta\sigma$	$=\sigma+\sigma_{os}-\sigma_s$
$\Delta\phi^*$	临界自由能
Ψ	参数
BPE	支化聚乙烯
DSC	示差扫描量热法
LAM	拉曼纵向声学模式
LAXS	小角 X 射线散射
LLDPE	线形低密度聚乙烯
LPE	线形聚乙烯
PEEK	聚(醚-醚-酮)
PET	聚对苯二甲酸乙二酯
PHB	聚羟基丁酸酯
SEM	扫描电子显微术
TEM	透射电子显微术
WAXD	广角 X 射线衍射

· p. 157 ·

4.1 引　言

4.1.1 本章的目的

半结晶聚合物已成为大部分商业上重要的热塑性塑料，几乎所有应用中这些材料都是用熔融加工的。因此，产品的性能大都取决于晶体结构和加工时从融体生长晶体的排列。近40年来半结晶聚合物的形态及结构和性能之间的关系已被广泛地进行研究。本章意欲在结晶聚合物形态的基础方面提供一个良好的素材。更详细的专门资料可以在Wunderlich(1973,1976,1980),Bassett(1981)的原文以及Khoury(1976)和Phillips(1990)的综述中找到。我们首先简述一些最重要的技术及叙述其可能提供的信息类型。其次，将给读者提供本领域中一些近年发表的数据。最后，叙述经仔细考虑改变形态以提高特殊性能的结构和性能之间关系的例子。

4.1.2 结构的层次

4.1.2.1 分子结构

聚合物材料表现出从原子到宏观尺寸的各种水平的结构。在分子水平上聚合物由重复单元所组成，很显然这些单元的化学性质必然对整体材料有很大的影响。例如，取决于链中的化学键种类，分子可以是刚性的或是柔性的。柔性分子是只用不大于几个kT的活化能就可绕分子骨架中的化学键旋转的。刚性分子包括棒状分子，其中这些键几乎不可能旋转(这些体系见本卷第5章)，同样分子在低于其玻璃化温度下键旋转的活化能最大。通常，柔性分子提供柔性材料(如聚乙烯)，而刚性分子提供刚性材料(如Kevlar在刚性棒情况，或聚苯乙烯在聚合物远低于其玻璃化转变温度的情况)。

聚合物的化学构造已在第1章中详细叙述了。分子的化学性质、单体沿链的分布、单体之间化学键的强度和柔性，以及在链中单体之间的任何相互作用等等都会影响性能。但是，沿链的结构影响材料性能有许多更加敏锐的方式。特别是，链的化学组成对结晶行为有重要的影响。例如，如果链是由几种不同单体无规排列组成，它则不可能形成一种稳定的晶体。

晶体的熔化温度强烈地受到分子的化学性质敏感变化的影响。当液相和固相的自由能相等时即产生熔化，由此得到熔化温度是等于熔化焓和熵之比。链之间的特殊相互作用如氢键可以导致高的熔化热和由此出现比较高的熔化温度。类似地，如果链是刚性的，那末熔体的构象熵可以很低，也同样导致了高的熔化温度。

· p. 158 ·

4.1.2.2 晶体和结晶度

由聚合物形成的晶体是不同于由小分子形成的晶体，作为晶胞(重复要素)是分子的一部分而不是整个分子(Wunderlich,1973;Phillips,1990)。公认地有整个分子形成晶胞的聚合物的情况，如蛋白质。在这种情况中所有的分子大小和化学性质都是严格一样的。虽

然这样的晶体凭它们的个性是有意义和重要性的，但是它们与商业上描述的重要的半结晶聚合物无关。

为了理解小分子晶体和聚合物晶体之间的差别，一种简单的方法是着手考虑用一组逐渐变大的分子所形成的晶体。一个合适的例子是石蜡的晶体。短的石蜡形成的晶体其整个分子都在晶胞中，由于石蜡变长开始出现由 CH_2 单元形成的亚晶格，但在结晶学记录中所有分子还都带着它们的端基排列成行。随着石蜡连续变大，末端的影响减小，直到出现聚乙烯晶体结构为止，其中晶胞的确是 CH_2 基团的亚晶格。

在聚合物晶体中周期结构的一部分是被建在分子中，不是来自结晶作用，而是分子化学所强加于它的。单体的这种连结性必然产生晶体中的堆砌问题；例如，链端到那儿去？实际上聚合物分子形成的晶体是不完善的，有一部分分子不在任何晶体中。这种不完善导出聚合物材料的结晶度概念；有几种结晶度定义（见 Billmeyer，1984）。这些差别是他们定义在晶体内部材料的比例的方式不同和用于测定结晶度的方法不同；例如可以用材料的质量或体积。对多数实用目的而言这些差别是不重要的，因为结晶度的测定精确度通常要比不同定义之间的差异小。

多数熔体结晶的聚合物的结晶度为 30%～70%，这是与从溶液生长的单晶的稍高值（40%～80%）（见本卷第 3 章）比较而言。乍一看很惊奇结晶度如此之低以致于只有一半分子被包含在晶体中；非晶材料的位置或许是在下面叙述晶体形态的几节中最突出的争论点。

4.1.2.3　片晶和链折叠

聚合物结晶的基本单元是片晶。单个片层晶体（通称单晶）已在第 3 章中与链折叠的详细讨论一起做了详述。这里将对这种材料与熔体结晶最有关系的某些问题作很简要的概述。

· p. 159 ·

当柔性链聚合物结晶时它们通常形成片晶，其中分子链近似垂直于表面。这些片晶的厚度是远小于分子链的长度，这种厚度是取决于晶体生长时的过冷度。于是，对于孤立的晶体而言，分子链必须折回入晶体中。分子链所取的折叠方式及其规整性已成为聚合物物理中的一个主要课题并已在第 3 章中详细讨论过。当聚合物从熔体结晶时由于所生成的片晶一般不是孤立的，而自然产生对链折叠问题的争论。

在熔体结晶聚合物中对链折叠的一般争论是片晶之间非晶材料是比晶体稀疏和假如所有的链都露出晶体，采取无规散乱而不折回原来晶体的话，那末在表面的密度将大大高于晶体内的密度。争论是由 Charles Frank 先生在 1979 年法拉第学会年会（Faraday Society Meeting）的开幕词中做了最富有说服力的论述（Frank，1980）。当应用于聚乙烯时争论引出结论即大约一半露出晶面的分子链必须在邻近位置折回入晶体中。所要求近邻折叠的程度取决于晶相和非晶相之间的密度差和链轴与片晶表面所成的角度。有一些聚合物其争论不要求链折叠。例如，聚 4-甲基戊烯结晶使分子采取空心棱锥螺旋形式，因此，晶相的密度低于非晶相。在这种情况下对链折叠没有绝对的几何原因；除非聚合物形成与聚乙烯一样形式的片晶。对链折叠和聚合物结晶的各种模型将在下面 4.1.4 节中叙述。

至少一些非晶材料的位置现在应是清楚的。在每个片晶的表面必须有一层，其中链是

折回的。这一层是较厚的,总结晶度将是较低的。已有许多尝试鉴别片晶内结晶核心的厚度和整个片晶厚度或折叠周期之间的差异。对聚乙烯是研究得较多的材料,实验多半是无结果和自相矛盾的。原则上,晶体厚度可以用X射线的线条变宽或拉曼径向声学模式频率测定,而片晶厚度可以用小角X射线散射和电子显微术直接测定。所有X射线散射的详细分析也可以用于产生侧面横过晶体的电子密度分布图(这些技术的N.、B.某些详情在以下4.1.3节中给出)。这些数据认为当晶体核心厚度是用拉曼散射或X射线的线宽测定时,那么在片晶表面的非晶层的厚度是很小的,而且对所观察的如此之低的结晶度无须考虑。另一方面,总的X射线散射的某些分析认为很薄的中心晶核和所有被包含在片晶表面厚层中的没有结晶的材料一致。

· p.160 ·

像通常所测定的那样,结晶度是一个总量,包括由不同形式的非晶材料的贡献;在晶格内的不完善对非晶材料的贡献。于是,任何沿分子链的化学不完善,如等规度的变化或含有侧基都可以反映为晶体缺陷而降低结晶度。各种不完善种类之间的鉴别已成为特别重要,当考虑共聚物在主要晶格内含有少数单体类型时可以引起显著的能量损失而导致低的结晶度。

4.1.2.4 结晶聚集体和球晶

正如一般实际的商业应用那样,当聚合物从熔体结晶时片晶通常形成一种形式或另一种形式的聚集体,最普通的聚集体是球晶。这一节想提供一些所产生的聚集体类型的例子。更详细的内部结构和它们生长的可能机制将在下面的4.2.2节和本卷第3章中讨论。

图4-1表示几种不同聚合物球晶的光学显微照相。注意所有的球晶都显示出特征的黑十字交叉消光图像,而一些球晶还显示出规则的同心圆环。这二种特征的显示是因为球晶是在正交偏振片之间观察,是检查聚合物结晶的常规方法。黑十字交叉是由晶面主轴与起偏片或检偏片的消光方向相一致时产生,这很容易证明在球晶内分子链是成圆周排列。因而,片晶是辐射状排列。所看到的规则的同心圆环是由于辐射状片晶规则的扭曲引起的。当所观察的片晶处于光轴位置时则产生消光。图4-2是球晶中分子和片晶取向的示意图。

有时所看到的许多其它类型的结晶聚集体几乎都与球晶有关。成行结构是当沿一条线成核的一组球晶或者由流动或外界线状晶核的存在而产生。球晶的发展受阻于离开晶核的径向方向而产生的特征外貌。当一个大的表面作为晶核作用时,也可以观察到类似的形态。在这种情况下初期球晶的生长受阻于垂直表面方向。作为一种粗略的近似,在单晶和球晶之间的某一状态可以看成为球晶在生长中的很初期阶段。偶尔看到的其它聚集体有树枝晶及其稠密分枝的形态。这些常常被看成是球晶织构形态图谱中的一部分(Phillips,1990)。

4.1.3 实验技术

有许多技术已用于研究半结晶聚合物的形态。对读者有用的是了解某些常用技术的功能和限度。下节简述几种实验方法的原理和给出它们用于形态研究的某些例子,其中适

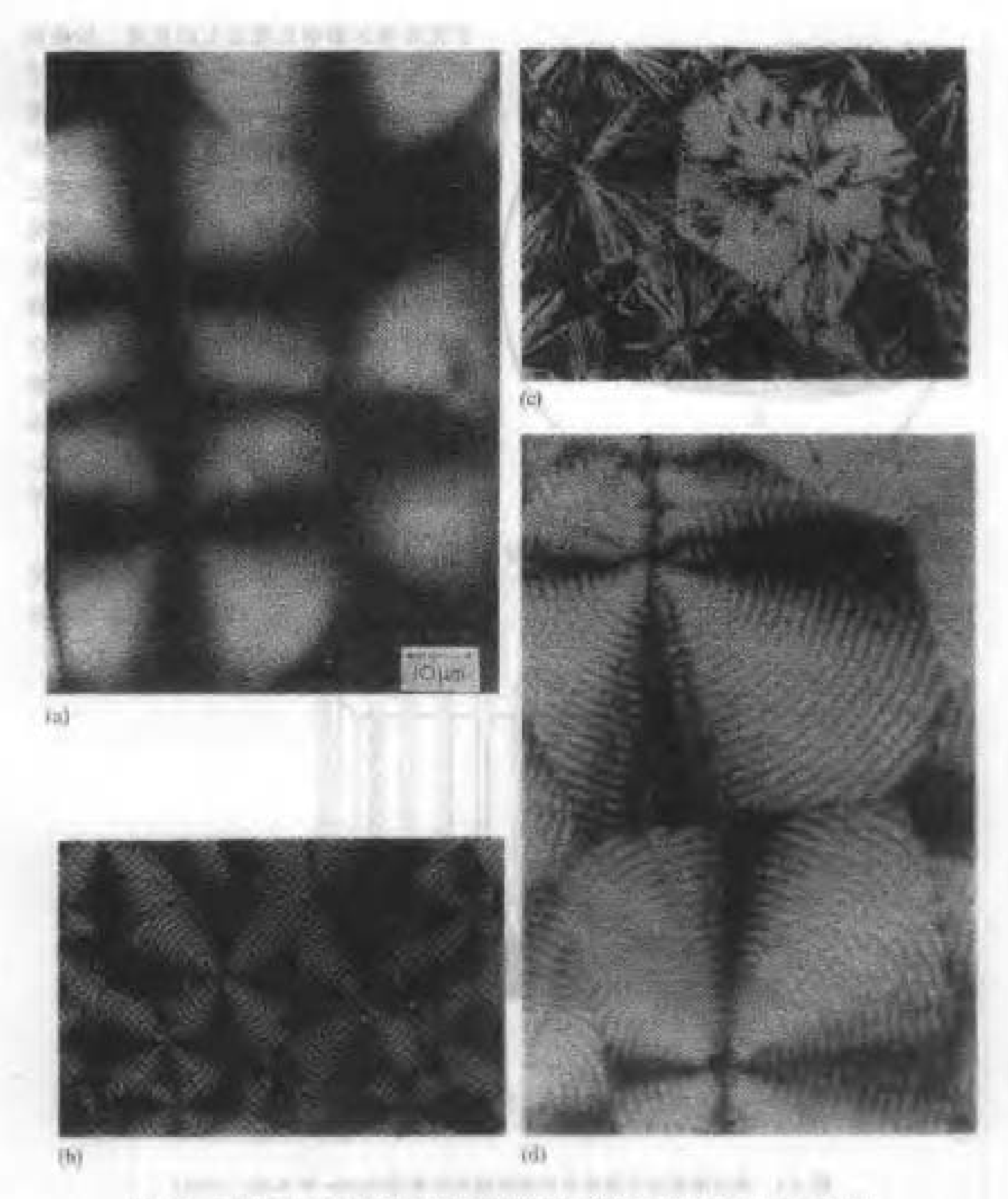


图 4-1 从不同聚合物生长球晶的光学显微照相，所有都在正交偏振片之间拍照。
(a)葡萄糖；(b)聚羟基丁酸；(c)聚丙烯(表现二种晶型的球晶)；(d)聚乙烯

当注意技术的所及限度。

4.1.3.1 中子散射法

• p.161 •

氢化和氘化聚合物混合物的中子散射对研究固态中分子的各种形状是一种特别强有力的技术(Ballard 等，1976；Fischer 等，1984；Sadler，1984；Sperling，1984)。这种技术依赖

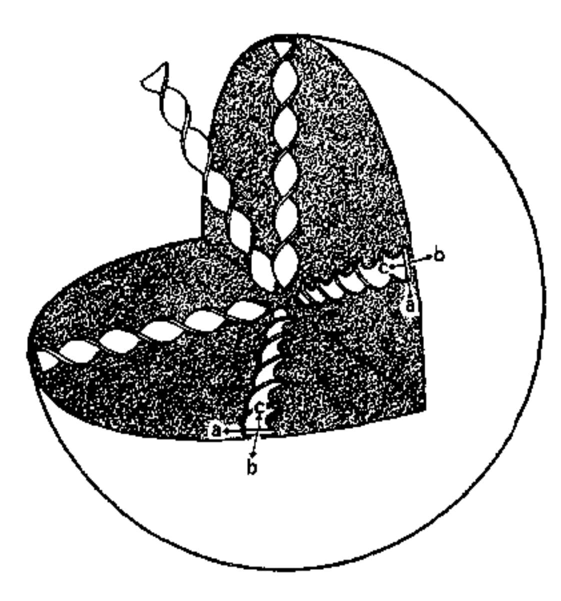


图 4-2 聚乙烯体系表示结晶取向的球晶示意图(Barham 和 Keller,1977)

于氘和氢的散射长度的大的反差。如果沿聚合物链的全部(或一些)氢原子被氘原子所取代,那末链本身将有与中子完全不同的相互作用。基本假设是如此强的影响中子散射行为的同位素取代对聚合物的其它物理性能则毫无影响。特别重要的是氘化和氢化聚合物在熔体和晶体中是完全互容的;任何氘化物的聚集都会引起数据解释上的较大问题。以两种状态是完全相混合为条件,那末散射可以看作和任何其它散射以及常用技术一样的方法,例如 Zimm 和 Guinier 图,可以用于发现回转半径。Sadler 曾写了一篇很好的有关聚合物中子散射的综述文章(见第 2B 卷)。

中子散射除了提供关于无规线团的尺寸信息之外,还可用于给出有关晶体中分

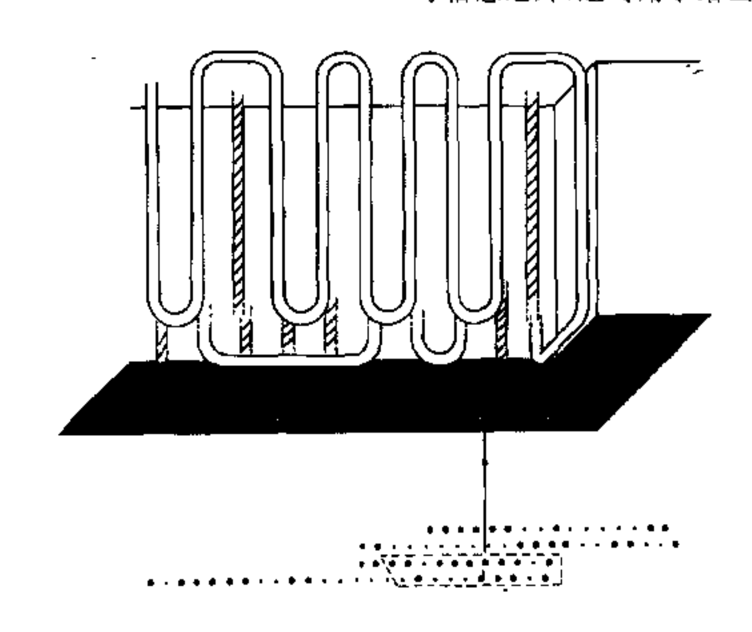


图 4-3 表示溶液生长晶体中单链轨迹的示意图(Spells 和 Sadler,1984)

子形状的信息。例如已知(Spells 等,1980;Spells 和 Sadler,1984)在溶液中生长的聚乙烯单晶体中分子是排列成"超折叠"的片(见图 4-3)。相反,在从熔体淬火的样品中分子保持它们的全部回转半径,仅在结晶时产生局部的重排(Stamm 等,1979;Dettenmaier 等,1980;Sadler 和 Keller,1979)。

• p. 163 •

中子散射极宝贵的其它方面是测定取向体系如纤维中总的分子取向和伸长。例如,对拉伸的聚乙烯纤维已经知道其宏观纤维的拉伸模量取决于单个分子的伸长(Sadler 和 Barham,1990c)。

当然中子散射有一个较大的困难：即两种同位素学上的不同状态在结晶时倾向分离。对于在结晶前的熔体中的相分离已有一些证据(Sadler,1986)。这些问题可用精选聚合物使达到最小相分离和用迅速结晶的方法使允许最小的重新排列时间来克服。因此，除有关全同立构聚苯乙烯之外很少有关于等温结晶聚合物的有用数据。

4.1.3.2 X 射线衍射

中子散射提供有关晶体中整个分子和它的轨迹信息，而 X 射线衍射(和散射)提供有关组成链的单体的排列和晶体的信息。从广角 X 射线衍射(WAXD)得到的最基本的信息是晶体结构，它通常可以从 X 射线衍射图像中推算出来。衍射图和其相应的晶体结构的一个例子示于图 4-4 中。除了晶体结构的信息之外，广角衍射也提供有关样品中晶体的取向信息。小角 X 射线散射(SAXS)提供关于片晶本身的尺寸和堆砌的规整性的信息；但小角散射的解释常常是很难的事，并且为了取得关于晶体大小的精确数据时必须特别小心(Vonk,1971;Crist,1973;Crist 和 Morosoff,1973)。

除了这些常规的“指纹”技术外，广角 X 射线衍射也用作一些更复杂的测定。或许其中最重要的是测定结晶度。为了这个目的已经发展了几种方法，所有方法都依赖于估计布拉格衍射(从结晶部分)和非晶区散射(从不结晶部分)对总强度的贡献。最成功和常用方法应归功于 Ruland(1971,1977,1978)。

• p. 164 •

同步加速器 X 射线源的应用可以进行 X 射线散射随聚合物结晶变化的新实验(Elsner 等,1985a,b;Barham 和 Keller,1989;Martinez-Salazar 等,1985)。这些实验已经提供了大量的新信息，其中一些将在下节中进行更详细讨论。在 Hamburg 关于聚酯的工作(Elsner 等,1985a,b;Asano 等,1989)已表明，晶体在形成有很低结晶度时只具有一很薄的中心结晶核心和在表面上厚的非晶态层。冷却时结晶度主要是通过非晶态表面层的减

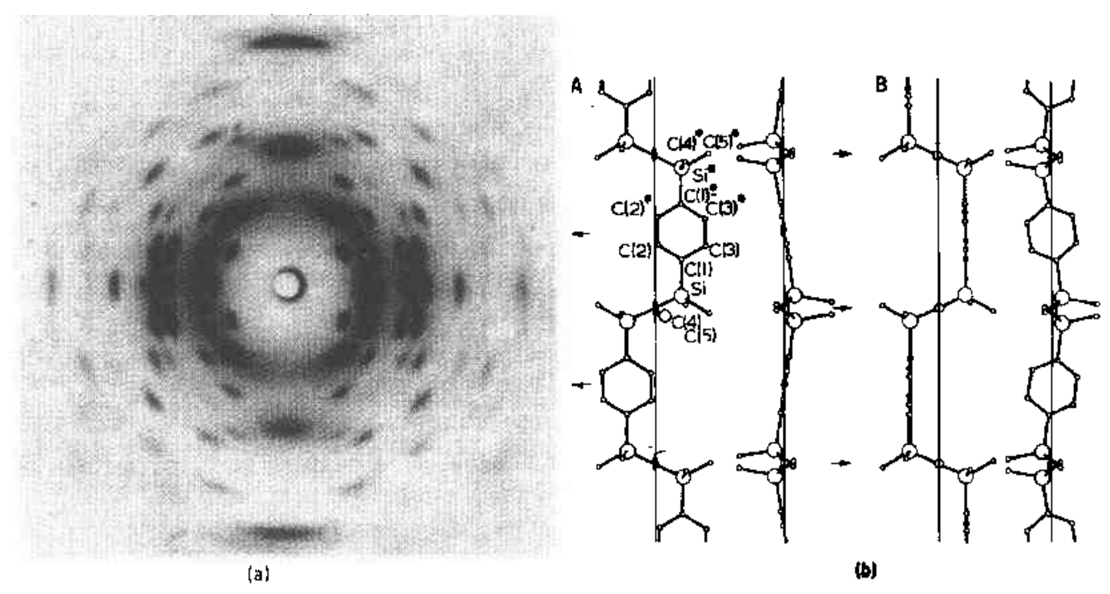


图 4-4 硅氧烷聚合物的 X 射线衍射图像(a)和由它推导出的相应晶格(b)。A 和 B 表示晶格中两种可能的分子链排列[Gardner 等(1978),Polymer19. By kind permission of the authors and of the publishers,©Butterworth Heinemann Ltd.]

小结晶核心增厚而增加。聚乙烯的工作已表明晶体首先形成具有很小厚度的片晶，但是在头几分钟中它们可以自发地成倍变厚(Barham 和 Keller，1989)。

4.1.3.3 光学显微镜

光学显微镜在半结晶聚合物微结构的研究中是最有用的和通用的工具之一。即使需要也是少数样品需要制备，而且它能给出在微米到宏观物体范围的直观的织构。光学显微像的例子出现在本章的许多图片中。

几乎所有聚合物晶体都有相当高的双折射，所以当用偏振光观察时很容易辨别晶区和非晶区。结晶聚集体的尺寸很容易测定，而且从这个信息以及结晶过程的某些知识可以估计总的球晶成核密度。光学显微镜一般是用作为任何一种形态研究的出发点，因为微观结构的知识通常使进一步工作的最好选择成为可能。

显微镜特别有用之处是与热台联用，例如，图解在图 4-5 中聚乙烯结晶过程的直接观察，允许直接测量晶体生长速率。在某些情况下还可以测定结晶成核速度和直接观察添加成核剂的效应。

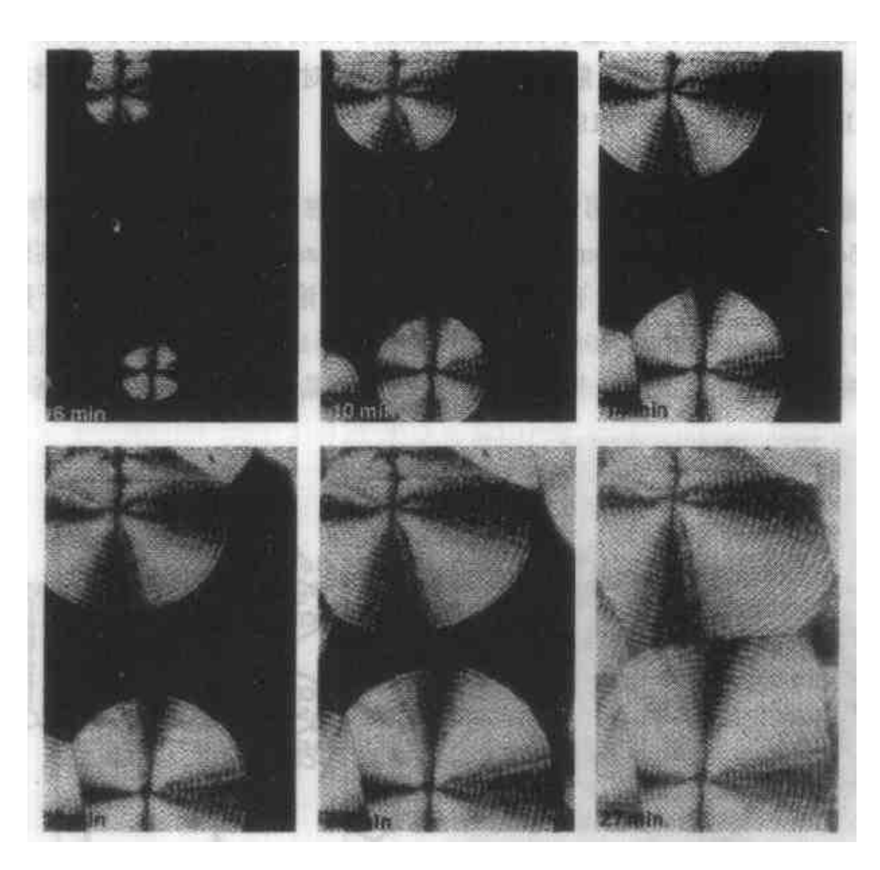


图 4-5 一组表示从熔体在 123℃下聚乙烯球晶的生长过程的光学显微照相(Chivers 等，1982)

4.1.3.4 电子显微术

透射和扫描电子显微镜提供有关聚合物从几个分子直到光学显微镜所覆盖的尺度范围的微观结构信息。但是，对电子显微术通常需要特殊的样品制备。尽管如此，电子显微术仍然有可能提供所有有用技术的最大量的形态信息。聚合物电子显微技术的详细叙述

可参阅 Sawyer 和 Drubb(1987)所著的书。

• p.165 •

扫描电子显微术(SEM)传统上要求所研究的样品是电导体。聚合物通常采用金属涂层,例如金-铂以达到导电的目的。分辨率则取决于这种涂层复制存在于聚合物样品中的结构的好坏。而实际上它能够达到优于片晶尺度的分辨率。虽然这不是正常需要或获得的分辨率。一幅典型的显示球晶内部的显微照相示于图 4-6 中。近年发展了包括可以用于不良导电材料和在多种不同环境中进行研究的环境扫描电子显微镜,以及低电压、高分辨率的扫描电子显微镜,这些显微镜允许观察因放电现象用其它方法所不能进行观察的材料。扫描电子显微镜最引人注意和有用的特点之一是有较大的景深,从而大大方便了观察,如图 4 6 所示。

• p.166 •

透射电子显微术(TEM)提供更高的分辨率,但要求很薄的样品。经典的样品应用超薄切片机切成 100nm 厚的薄片。在观察时由于聚合物易受高通量电子束流的破坏,因此,由结晶部分提供的衍射反差很快消失。一般实用上是用重金属区别地染色样品以增加反差。这通常是扩散一种包含高原子序数的反应小分子进入样品。染色分子更容易扩散入片晶之间的非晶区,从而在晶区和非晶区之间提供质量散射反差。通常所用的技术包括氯磺化法(Kanig,1973,1974,1980),它经常和用醋酸铀固定处理相结合,以及已被 Voigt-Martin 及其合作者开发的四氧化锇染色法(Voigt-Martin,1985)。对定量的目的而言,染色技术的使用受到限制,因为染色会破坏晶体尺寸而导致厚度测定的不准确(Bashir 等,1986;Hill 等,1992)。由染色体系得到的电子显微像的例子和各种染色及所适用的聚合物的更详细资料可参阅 Sawyer 和 Grubb(1987)所著的书。

另一种可采用的方法是制备蚀刻表面的复型。在这种处理中表面的精细结构是由化学侵蚀产生,而且这是依赖于蚀刻剂更容易扩散入的非晶区。没有被蚀刻的结晶部分突出

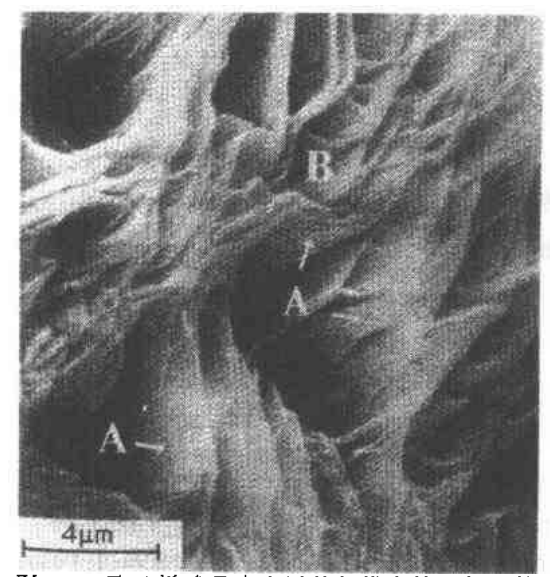


图 4-6 聚乙烯球晶中心区的扫描电镜照相。箭头 A 指出被认为约 70nm 高的台阶的细线;这些相应于在这种制备中单个晶体厚度。这种厚度的分离片偶尔可看到如 B 处(Winram 等,1978)

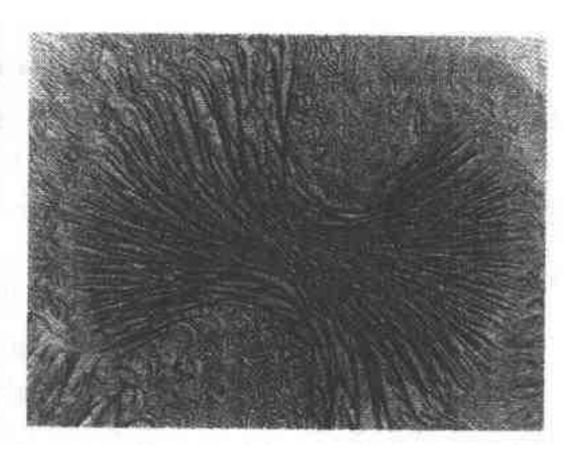


图 4-7 线形和支化聚乙烯共混物蚀刻表面复型的电子显微照相,这个技术可以揭示图像的细节(Hill 和 Barham,1992)

制备的表面。复型通常是在表面喷涂一碳薄层和金属造影层。复型在电子束流下很稳定。有时意外地有小片聚合物残留在复型膜上，从而在衍射研究中可以用来确定晶体的取向。蚀刻表面复型的一个例子示于图 4-7 中。注意在大量细微结构看得清的同时，几乎垂直于表面的片晶显示得最清楚。

当有可能直接观察合适的、薄的样品如溶液生长的单晶体时(见本卷第 3 章)，那末衍射反差的使用可以更有效。用简单插入光阑来观察由特殊衍射电子束形成的暗场像，从而鉴别晶区和非晶区之间的差异。这种影像提供晶体取向的直接证据。但是，当进行直接的电子显微术时总是要小心以避免电子束对样品的破坏。

4.1.3.5　*光谱学*

红外光谱术

红外光谱术在某种程度上可能提供关于存在化学状态的类型，它们的环境信息。多数化学基团的振动频率已被编成谱图。因此，原则上取一聚合物样品的红外谱图就有可能从所产生的吸收频率来鉴定化学基团。这个最基本信息是在鉴定聚合物样品中添加剂的存在或者在确定共聚物体系中两种单体的相对含量时特别有用。但是，在聚合物形态中红外技术真正的功能在于用它考察环境周围的特殊状态。例如，在晶体中一些红外吸收带由于晶体场被分裂成二个组分而改变(见 Elliott 1969 的书和 Zerbi1984 的综述)。这种分裂的测量可以提供直接估计结晶度。在共聚物体系中这种分裂可用于估计一种单体在另一种单体晶格中存在的含量。

· p. 167 ·

偏振辐射有时可用于取向样品通过与每种相相应红外吸收带强度的不同比例以鉴定晶相和非晶相的取向。当尝试估算由晶相和非晶相对全部力学性能的贡献时，这类信息可能是特别有帮助。

一种更特殊而高度成功的技术是使用同位素学上不同种类的混合物。这种技术有与在有关中子散射一节中所讨论的相分离一样的缺点，但是可以提供关于片晶中链折叠的详细信息。含有氢原子基团的振动频率将不同于含有氘原子的同样基团的频率。类似地，结晶场分裂将是不同的，依赖于晶体中相邻基团是相同状态或是不同状态(Bank 和 Krimm，1969，1970；Krimm 和 Ching，1972；Ching 和 Krimm，1975a，b)。已经证明了，可以用同位素掺杂样品来测定产生近邻再进入折叠的程度，甚至鉴别沿不同晶面折叠之间的差异(Cheam 和 Krimm，1981；Jing 和 Krimm，1982；Spells 等，1987)。

拉曼光谱术

当认识到在聚乙烯晶体中有依赖于片晶中链的长度的振动模式时，拉曼光谱对聚合物科学来说已成为一种重要的工具。最初希望这种振动可能与沿链上所有反式序列长度的测定相符合，因此，与小角 X 射线散射相结合分别测定在不同结晶条件下所生长的片晶内结晶核心和非晶表面层的厚度。

实际上，它不能提供建立拉曼 LAM 模式的频率和所有反式序列长度之间完全清楚的关系，模式的频率最好用三嵌段模型来表示，其中中间段是表示结晶核心的高硬度的

棒,外面二段是表示非晶区的低硬度的棒。拉曼LAM模式的几种分析已经用这种模型处理,而且有可能引出一些关于在几种特殊情况下非晶层厚度的结论(Strobl和Eckel,1977;Strobl和Frentzel,1984)。

• p. 168 •

在这些研究的过程中拉曼光谱术已成为晶体厚度近似测定的一种常规工具,这种测定只有与小角X射线散射进行比较时才是有用的。同时,拉曼光谱术也已找到了其它的用途。其中最重要的或许是包括使用显微镜以聚焦激光束缩小到非常细的光斑(大约几微米大小),由此可以得到局部的信息。当与应力敏感的拉曼谱带联系起来时,则提供研究在样品内部局部应力的一种最有效的技术。例如,有可能测定在应力作用下基体中单根短纤维中应变的变化(Galiotis等,1985;Day等,1987)。

4.1.3.6 示差扫描量热法(DSC)

量热法在结晶过程的研究中是特别有用的,因为它提供直接测量热力学性质,如熔化热,熔化温度等。在聚合物研究中最普遍使用的仪器是示差扫描量热计,它用两个杯子:一个容纳样品,一个空杯作为参比。两个杯子以恒定的速度加热(或冷却);它们两者都保持在相同的温度下检测作用于它们的热差或提供相同的热输入以检测温差。

使用这些仪器测定熔化热,熔化温度和结晶温度以及玻璃化转变温度是很简单的事。这些量依赖于所用的加热速度和需要适当的校正以测定绝对值。更重要的是很多聚合物在加热时产生重组作用,如在下面4.2.1.2节中所述的片晶厚化现象。在这种情况下所观察行为的特性随加热速度而改变,例如可以有多重熔融吸热峰,峰的数目与加热速度有关。

通常用于测定熔化温度以推算结晶厚度和测定熔化热以推算结晶度。虽然这种估算很容易做到,但可能有很大的误差。首先,最重要的是熔化温度已被外推到零加热速度,而熔化热外推到无限的加热速度。其次,如果加热时有任何的重排产生的话,这些必须注意。例如,如果片晶厚度增加,那末熔化温度是厚化了的片晶的特征,而不是加热前片晶的熔化温度(见Wunderlich,1980)。

4.1.4 理论和模型

4.1.4.1 二次成核模型

为了了解各种各样显然不同的模型和已用于它们中的参数值,得评述一下聚合物结晶理论历史的发展。在实验和理论的发展之间有很强的相关性。有时设计实验以验证理论,而在另外情况下新的实验数据迫使理论进行修正。在这一节中尝试将聚合物结晶理论的发展放进正文中。这样做完全是出自个人的观点,但我希望是客观的。理论的详细论述可以在Armistead和Goldbeck-Wood(1991)一文中找到。

• p. 169 •

二次成核模型提出的第一个问题是为什么要进行链折叠?在链方向具有很小厚度的聚合物单晶体的观察表明,最优的晶体不是具有最低自由能的晶体,也就是,厚的晶体其中链是完全伸直的。两个重要的深入观察直接支持了这个观点,即二次成核模型应是合适

的。首先，在生长时晶体的侧面形状都显示具有意义明确的低指数晶面构成晶边的棱。其次，发现晶体的厚度只依赖于过冷度，面不依赖于晶体生长时的绝对温度。

这种模型在它的最简单和原始的形式中(Lauritzen 和 Hoffman，1960；Frank 和 Tosi，1961)认为晶体的层是生长在一个无限平坦的完善的结晶基体上，见图 4-8。分子被认为是处在一个侧边的自由能为 σ 和自由能为 σ_e 的链在其中穿出或折叠的端点的盒子中。于是，这种模型认为体系自由能随着链的躺下而变化。这可以从图 4-8 的图解看出。随着杆(stem)的到达而以 $ab\sigma_e$ 的能量代价创建一个端点，随着链的躺下而形成单个杆，因而形成两个新的侧面。这些引起能量损失 $al\sigma$，但是有熔化焓 $abl\Delta H\Delta T/T_m^0$ 的补偿增量。一旦链折回则以相应的损失创立另一端点，但由于它紧挨第一个杆躺着而不产生新的侧面，因此在能量上一直下降直到达到第一个杆的端点并折回为止。假如 $l>2\sigma_e T_m^0/(\Delta H\Delta T)$，则总自由能将随着更多杆的加入而减小。最后，当自由能为负时则形成稳定的二次核。

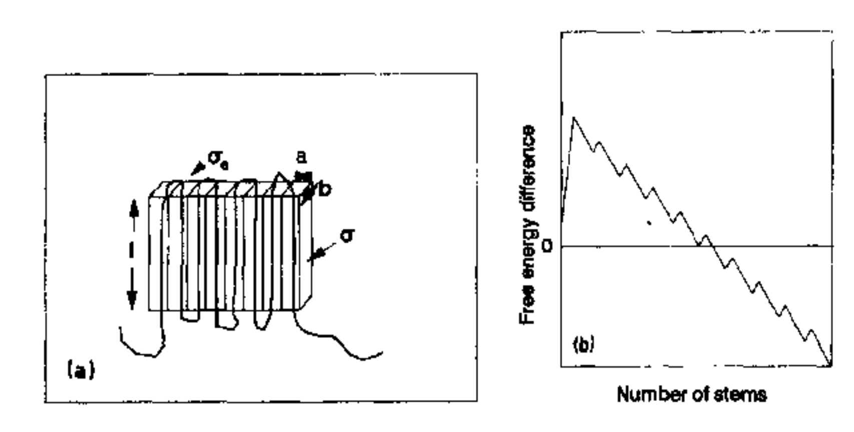


图 4-8 图示说明晶体生长的二次成核过程(a)与相应的自由能图示(b)

在模型中对产生一个厚度为 l 的核的前后步来说，下一步是写成速度方程并找出熔融与 l 的关系。然后有可能积分这些方程以便求出晶体生长的平均厚度。

• p. 170 •

速度方程是

$$\begin{aligned}A_0 &= \beta\exp\left(-\frac{2bl\sigma - abl\Delta F}{kT}\right)\\ B_0 &= \beta\exp\left(-\frac{abl\Delta F}{kT}\right)\\ A_1 &= \beta\exp\left(-\frac{2ab\sigma_e - abl\Delta F}{kT}\right)\\ B_1 &= \beta\exp\left(-\frac{abl\Delta F}{kT}\right)\end{aligned} \tag{4-1}$$

式中 $\Delta F=\Delta H\Delta T/T_m^0$，$\beta$ 是迁移项表示分子达到表面的速度。

熔融为

$$\begin{aligned}S &= N_0A_0\left(1-\frac{B_1}{A_1}\right)\\ S(l) &= \beta N_0\exp\left(-\frac{2bl\sigma}{kT}\right)\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{2ab\sigma_e - abl\Delta F}{kT}\right)\right]\end{aligned} \tag{4-2}$$

因此平均厚度为

$$\langle l\rangle=\frac{\int_{2\sigma_e/\Delta F}^{\infty}lS(l)\mathrm{d}l}{\int_{2\sigma_e/\Delta F}^{\infty}S(l)\mathrm{d}l} \tag{4-3}$$

得出$\langle l\rangle=(2\sigma_e/\Delta F)+\delta l$。

对小的 ΔF 而言这里 δl 大致是常数[有大约为 $kT/(2b\sigma)$的值]。

这种简单的模型与当时有效的晶体厚度的测定符合的非常好，如图 4-9 中所示。

显然模型过于简化真实情景，其中假设在基体上晶体生长本身是无限的，而且一旦第一个杆躺下则对整个晶体来说厚度就固定了。为了克服这些简化已着手改良原有的模型，但这些改良对结果没有太大的差别。

如果认真的话，这模型有一个特征是不可思议的；即在有限的过冷下 δl 项"扩展"到无限。当在结晶时自由能的增量是如此之大以致在自由能曲线中没有极大值(图 4-9 中的点线)，因而，产生的这个 δl 突变实际上是观察不到的。为了消除这个问题。在速度方程中自由能被分摊的方法是用引入一个新的参数 Ψ 所改进。这个参数的适当选择，使有可能把 δl 突变放在任意的过冷度下。

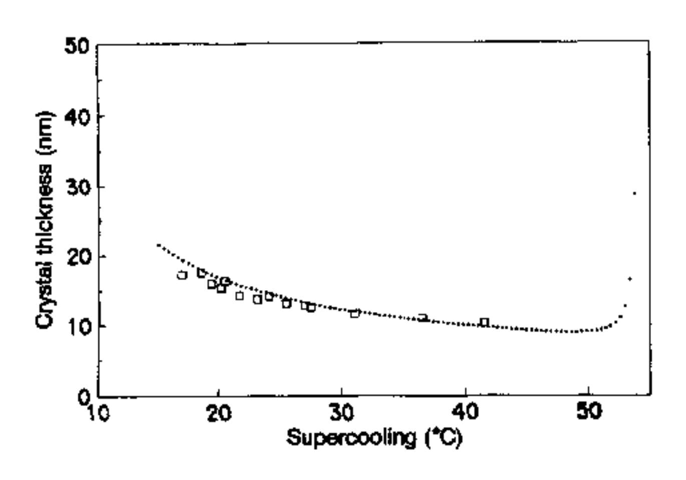


图 4-9　当第一次提出的二次成核模型与模型的预言一起考虑时有用的片晶厚度数据；点线表示"δl 的突变性"

· p. 171 ·

这个最简单形式模型的另一个重要特点是它只允许对于完全平坦的晶体表面。显然这个假设不可能是真实的，因为表面有构象熵将在表面中产生缺陷。在聚合物的情况下已被认为这个假设是不重要的，因为所观察到的所有晶体都有限定它们表面的平坦低指数的晶面，这点将归到下面叙述。

这种模型已被发展用来描述稀溶液的结晶过程，其基本假设是一次只有一条分子链靠近表面进行结晶，它多半是有效的，而不期望马上可用于熔体结晶的聚合物行为，确实从熔体生长的晶体厚度似乎不能用这种模型来描述。但是值得注意的是，在熔体结晶中所发现的线性生长速率变化妨碍二次成核。于是，这种模型已被引伸用来计算线性生长速

度，其结果发现在许多不同聚合物中与生长速率测定值的很广范围非常吻合。

计算了在特定结晶温度下所期望厚度的晶体的生长速率。有两个重要过程的速度必须计算：一个核一旦形成就扩展横过表面的速度 g，和新核形成的速度 i。如果 g 相对于 i 是明显高的话，那末在表面上一次只有一个核是活泼的。这种情况称为状态Ⅰ(regime Ⅰ)，生长速率是受新核的形成所决定，并给出

$$G_{\mathrm{I}} = biL \tag{4-4}$$

式中 L 是基体的长度。

如果同时有几个核是活泼的话，则晶体生长速率表示如下：

$$G_{\mathrm{II}} = (big)^{1/2} \tag{4-5}$$

这是所谓的状态Ⅱ结晶过程。如果新核形成的速率足够高的话，一个核在另一个核紧挨它形成之前从旁边扩展出去来说其机会很少，生长速度表示为

$$G_{\mathrm{III}} = aib \tag{4-6}$$

那末生长速率的计算就成为 i 的计算，这在计算 l 中实际上已经做了。其结果为

$$G_{\mathrm{I}} = G_{\mathrm{I}0}\beta\exp\left(-\frac{4b\sigma\sigma_e}{\Delta FkT}\right) \tag{4-7}$$

$$G_{\mathrm{II}} = G_{\mathrm{II}0}\beta\exp\left(-\frac{2b\sigma\sigma_e}{\Delta FkT}\right) \tag{4-8}$$

$$G_{\mathrm{III}} = G_{\mathrm{III}0}\beta\exp\left(-\frac{4b\sigma\sigma_e}{\Delta FkT}\right) \tag{4-9}$$

其中，β 表示为

$$\beta = \beta_0\frac{kT}{h}\exp\left[-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right]$$

(这里 h 代表普朗克常量)

G 对 T 的函数关系和三个状态的存在已在实验上被证实了。实验将在下面进一步讨论(见 4.2.4.2)。许多模型的发展都集中于改善它的功能以预言生长速率。特别有很多工作已致力于对每个生长状态下生长速率绝对值，即 G_0 项，和关于 G_0 的分子量依赖性的研究。通过这些改进主要是使模型的全部应用性的差别变小。

· p. 172 ·

已有许多不同的接近于最好的方法用来进一步发展理论(其中一些可以在 Lauritzen 和 Hoffman，1973；Point，1978，1979；Hoffman 等，1979；Point 和 Kovacs，1980；DiMarzio 和 Guttman，1982；Hoffman，1983；Cheng 和 Wunderlich，1986a，b；以及 Hoffman 和 Miller，1988 中找到)。各个作者都是关于去掉基本模型中他们认为不正确或太简化的假设。一般对上述简单理论的改进影响计算速度 i 和 g 的方法。在所有情况中晶体厚度可表示为

$$l = l_{\min} + \delta l$$

式中 $l_{\min}$ 是在生长温度下最小的稳定的晶体厚度，δl 是一小的改正项。虽然每个作者们之间有时对这些理论的细节存有较大的争议，但是他们都同意二次成核方式给出的与有关晶体厚度和生长速度方面现有的实验结果有相当好的一致。

迄今为止，鉴于它假设的极其简单性这种模型表现极大的成功。但是，对它的基本假设提出了一个巨大的挑战。随着越来越多从溶液和熔体两者生长的聚合物晶体被观察到，清楚表明初始晶体与最初实验观察的平坦、低指数的表面的晶体相差甚大。实际上，大多

数晶体已弯曲或有高指数晶面。已经指出在这些情况下，晶体表面应含有许多台阶。对生长不需要产生任何侧向晶面的分子而言，这些台阶中的每一个都是理想的位置。换言之，像已熟知的那样，适当的位置起了生长格点的作用，而对核的形成来说是不需要的。

近来已有一些尝试以改良模型使它与具有弯曲面晶体的观察相一致。两种方式已被采用(Mansfield，1988，1990；Hoffman 和 Miller，1989；Toda，1991a，b)。两者方式都包含了侧向扩展速率 g 随着扩展核生长增大而减小的概念。

这些模型首先考虑，由于沿表面链折叠，因而在晶格中有由折叠而诱发的变形。随着折叠数目的增加应变积累。而且诱发生长的晶层和基体之间的不重合，继之导致生长的晶胚(crystal patch)横向扩展速度减小。可以证明，这种减小可以依次导致晶面变成弯曲。的确可能从 g 随扩展晶胚尺寸变化的信息预言曲率。

第二种方式依赖于沿不同表面的生长速率以足够量的差别引起在区域边界上的不协调。在这种情况下需要用除去边界条件解决生长问题以及为弯曲晶面提供一种解。

4.1.4.2 熵垒模型

当提出弯曲晶面的问题时，一些作者特别是 Sadler 相信这个问题是相当认真的要求一个不同的聚合物晶体生长模型(Sadler 和 Gilmer，1984)。新的模型是基于粗糙表面和成核-自由生长的想法。表面具有构象熵，因此完全平坦的表面是极不可能的。晶体表面应当被预料到会含有缺陷如失去原子或吸附原子。在小分子晶体的情况下有一个温度，在这个温度以上表面熵变得如此重要以致于表面可看成是粗糙的。于是，在不需形成核的情况下晶体生长可以发生。意味着已假定了，在大的分子情况下粗糙化的转变温度非常接近熔点以致这种生长形式不能发生。但是，Sadler(1987a、-c)指出对聚合物晶体而言粗糙化转变温度可能处在用于结晶研究的温度范围内。

· p. 173 ·

实质上，已经发展了在聚合物晶体中粗糙表面生长的三个模型。第一个模型是三维晶体生长的计算机模拟。包含通过晶体部分生长的另一个计算机模型，为可以写成速度方程及其数值解提供一个基本上二维的问题。最后一个模型是分析上已有解的简化得多的二维模型。照这样，对不同成核理论而言所有三个模型在方法上都提供有一定可信度的相似结果。

对允许晶体在三个方向生长的这些模型而言，其主要的困难是限制了链方向的生长。这种限制由引入“受约束规则”(pinning rule)而提供的。实质上这些规则表示，一旦链进入了晶体成折叠构象就不可能逃出而变成伸直链。于是，这种在链方向的受限生长可以看成为在链的许多不同部分连接晶体之前在生长表面上很多链变直的概率很小的反映。

这些模型与成核理论一样都显示很多相同的结果；晶体厚度正好比最小的稳定厚度稍大一些，并且生长速度也可以重复，虽然粗糙表面模型不表现不同的生长状态。

粗糙表面模型的最近发展几乎是与它们应用于共聚物有关。在这个领域它们有超越成核模型的实质性进展。成核模型趋向于把链看成为一平滑无结构的实体，或是由具有相同熔化热和表面能的每个单元所组成。相反，主要以数字和模拟技术为基础建立的粗糙面生长模型是更能容易地改进以使沿链的方向含有不同的单体。

4.2 本体聚合物的结晶和形态

4.2.1 晶体厚度

4.2.1.1 厚度的结晶温度依赖性

当测定熔体结晶聚合物的晶体厚度时，一般发现晶体厚度和过冷度之间没有简单的关系。在多数体系中发现有一个很宽的厚度范围，样品制备不同的各种实验产生很宽变化的数据。图 4-10 表示文献中所报道的聚乙烯晶体厚度与结晶温度的关系数据的汇编。在每一独立报道中数据通常是处在平滑曲线上但总的印象是晶体厚度和结晶温度之间关系不大。

• p. 174 •

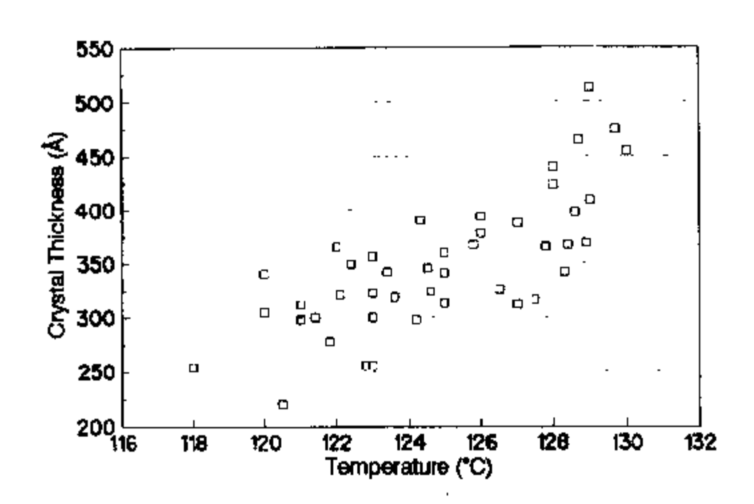


图 4-10 聚乙烯从熔体结晶的晶体厚度与结晶温度的关系文献数据汇编

在一些个别文章中报道了晶体厚度和结晶温度之间有很强的相关性，已经发现像从稀溶液结晶的情况那样，晶体厚度依赖于过冷度的倒数。这可以在图 4-11 中图解的 PHB 例子中看出。但是所报道的实际厚度在相同的过冷度下聚合物从熔体结晶的要比溶液结晶的大得多。可以得出印象，溶液结晶过程中所用的结晶机理不可能直接用于熔体结晶过程的场合。

4.2.1.2 退火效应

当结晶样品被加热到接近或超过原来的结晶温度以上的温度时，通常会看到片晶厚度增大(Statton 和 Geil，1960)。对溶液和熔体结晶材料而言，这种增厚都会产生，但是变厚的速率一般是溶液结晶的材料较高。当样品保持在恒定温度时晶体厚度随时间成对数增大。有时可看到两种不同的对数厚化速率，即在短的退火时间比长的退火时间有一个较快的厚化速率(Hoffman 和 Weeks，1962)。

• p. 175 •

除了上述等温退火之外片晶厚度也可在加热过程中增大。这样的厚化有时反映在

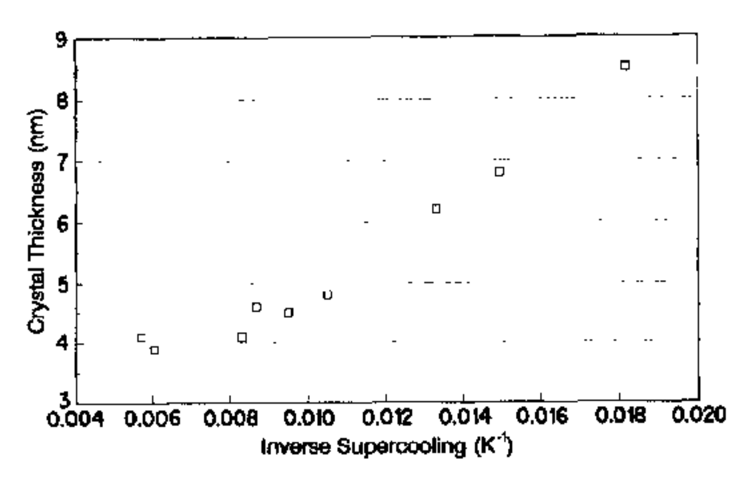


图 4-11 聚羧基丁酸从熔体结晶片晶厚度随过冷度倒数的变化

DSC 实验中出现多重熔化峰。在聚乙烯和许多其它的聚合物中这是一个普遍的效应。对某些聚醚已报道了类似的效应(Cheng 等,1986;Cebe 和 Hong,1986;Blundell,1987;Bassett 等,1988),被说成为存在两种不同的晶型,而不是薄片晶转变为厚片晶。表示晶体厚度增大的一个例子,反映在 PHB 样品加热时小角 X 射线散射图像的变化,示于图 4-12 中。在这种情况中片晶厚度随样品从结晶温度加热到熔化温度(一些高于 150℃)而连续地增大。

在多数体系中退火过程是以这种连续方式进行,但是有少数例子,其中聚合物有特别长的重复单元,因此每根结晶杆中只有几个单体的厚化可以突然不连续的跳跃形式发生(Dreyfuss 和 Keller,1970;Mitomo 等,1987)。对于尼龙已经报道的这类行为,示于图 4-13 中。晶体总是含有整数单体的重复单元。由于常常只有几个这样的重复单元,因此,在广角 X 射线衍射图样中因晶格有限只有次强的衍射。在厚化过程中晶体厚度上每增加一个单体即改变这些次级衍射的数目和位置,因此,很容易看到不连续的厚化过程。

对这种厚化过程已提出了几种可能的机理。这些处理大概都是基于部分熔化再结晶的概念。这些模型的差别在于是否熔化对所有片晶都起相同作用(如 Zachmann,1967;Fischer,1969)或者熔化是选择地产生于较低稳定性的片晶(Kilian,1969)。Strobl 等

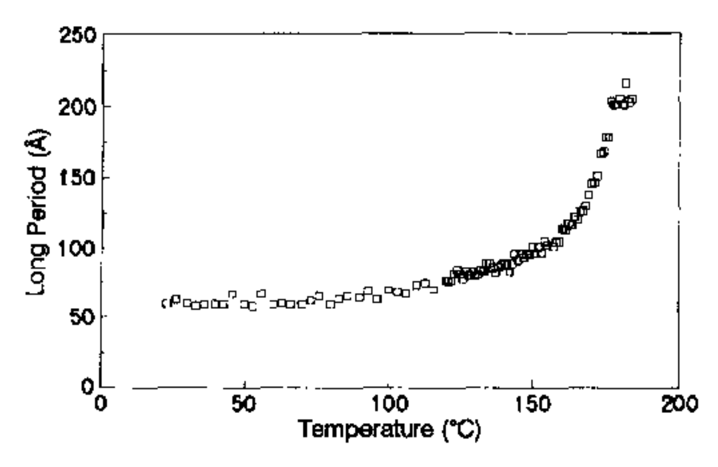
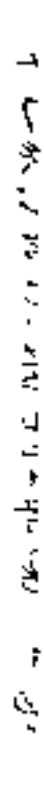


图 4-12 聚羧基丁酸样品在从结晶温度加热到熔化过程中片晶厚度如何增加



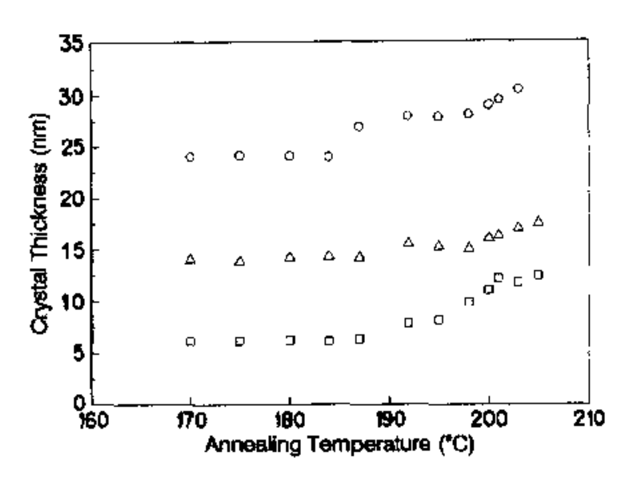


图 4-13　表示在尼龙 66 退火时片晶厚度台阶式增加。不同符号代表所观察的三种长周期(见 Mitomo 等,1978)

(1980)认为当产生厚化时非晶区的厚度在测定中是很重要的。

• p. 176 •

显然由于片晶厚度在再加热样品到接近其原来的结晶温度时可以增大,因而片晶厚度也可以在等温结晶过程的同时增大。这个被称为"等温厚化"的过程将必然意味着给出片晶厚度和结晶温度之间的任何关系都是不可靠的。结晶时间本身也将影响所测定的厚度。但是聚合物结晶模型假定在任何厚化之前初始片晶厚度 l_g^* 和结晶温度之间有一些关系。从而已作了相当大的努力以确定这种初始的晶体厚度。

4.2.1.3　外推到初始厚度

已经有一些尝试来确定是否从熔体结晶中有一个意义明确的初始折叠长度。通常这些已采取试探的方式来测定厚度作为结晶时间的函数并外推回到初始值,l_g^*。

在研究得最多的聚合物聚乙烯的情况下,最早由 Hoffman 和 Weeks(1962)提出讨论的测量的晶体厚度几乎为初始值的两倍。后来的工作者用快速结晶技术大大地提高成核速度以获得大量比较初期的晶体。在这些研究中已有一些初始厚度证据,例如从图 4-14

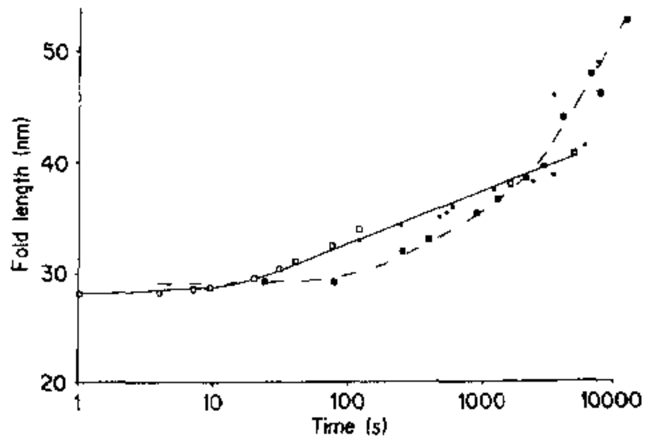


图 4-14　表示聚乙烯球晶的等温厚化。点线为在 125℃下的结晶和实线为在 129℃下的结晶。圆形为拉曼数据、方形为 X 射线数据(Barham 等,1981)

中的数据外推所得的初始厚度。

最近，已有可能用同步加速器辐射源提供的高强度X射线测定很窄级分聚乙烯在结晶过程中的晶体厚度。一些典型的结果示于图4-15中。可以看出，当结晶时片晶厚度快速地加倍增厚，而且片晶以成倍的厚度用熟悉的对数过程连续变厚。每次做几个这样的测量可能测定 l_g^* 随结晶温度变化的关系，并且与溶液结晶聚合物的数据进行比较。图4-16表示当晶体厚度作为过冷度的函数作图时，这些数据非常的一致。

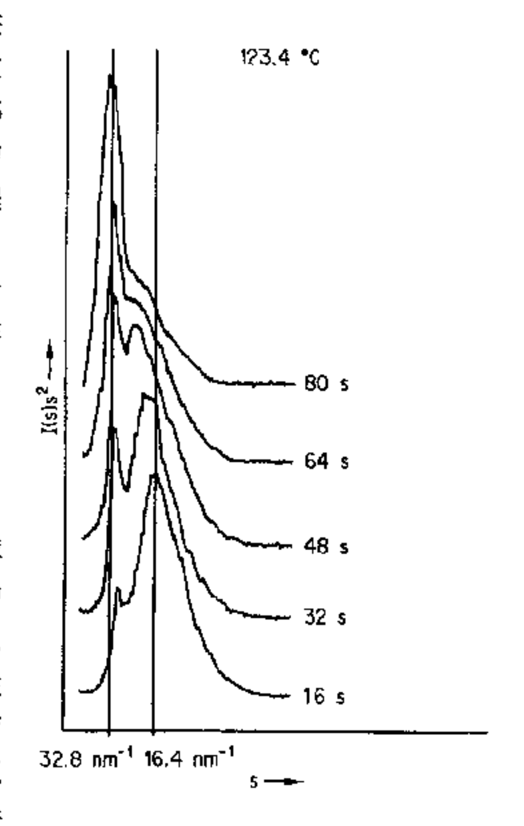


图4-15 窄级分聚乙烯在结晶不同阶段下选择的小角X射线散射图，用同步加速器辐射记录(Barham 和 Keller，1989)

4.2.1.4 伸直链晶体

· p. 178 ·

虽然大多数聚合物晶体是由比分子长度薄得多的片晶所组成的，但有一些情况其晶体中链是被伸直的，并且链方向上晶体的厚度可以超过链的长度。这些伸直链类型的晶体在刚性和柔性聚合物两者中都可以产生。它们不是简单的链难于折叠的缘故；有些聚合物既可出现折叠链晶体又可产生伸直链晶体，随结晶条件而定。显然有兴趣了解允许晶体沿链方向生长的机理，因为这样的晶体在链方向上将出现没有动力学位垒的生长，它们似乎与以上所述的

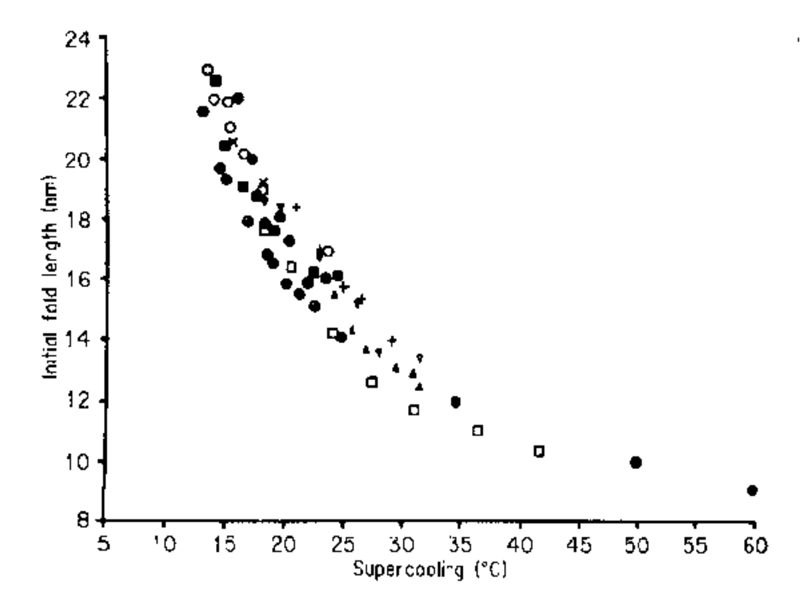


图4-16 聚乙烯从不同溶剂(不同符号)和熔体(实心圆)结晶的最初折叠长度 l_g^* 与过冷度的关系(Barham 等，1985)

成核理论的预言有矛盾。在下节中将叙述聚乙烯在高压下结晶所形成的伸直链晶体，随后简介关于柔性链聚合物体系在大气压下可生成伸直链晶体的数据。

在高压下聚乙烯的结晶过程

当聚乙烯在高压（几个 kbar）下结晶时可观察到伸直链的形态（Geil 等，1964；Bassett 和 Turner，1974a，b；Bassett 等，1974）。一种典型的晶体示于图 4-17 中，注意有条纹延续平行于链方向横贯晶体的厚度；这些是伸直链晶体的特征。聚乙烯在压力下的结晶行为的重要特征是有六方晶相，其在压力大于 4kbar 下变为稳定。从图 4-18 中所示的相图可看出这种六方晶相稳定的区域。

· p. 179 ·

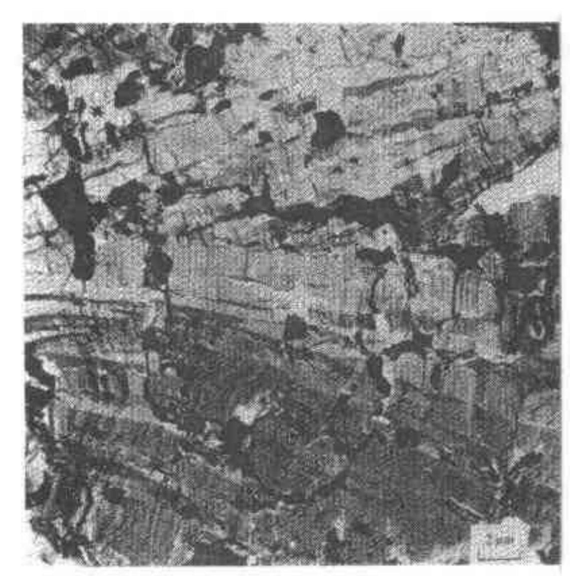


图 4-17 在高压下结晶聚乙烯破裂表面显示伸直链形态的电子显微照相，横穿片晶的条纹是伸直链形态的特征[Bassett(1981)，对作者和剑桥大学出版社的许可表示感谢。]

在六方晶型是热力学稳定相的范围进行结晶时得到伸直链晶体，这个观察引出了“滑移扩散”的概念（Hikosaka，1987，1990；Hikosaka 等，1992）；假定在六方相中结晶杆之间的晶格力足够的低，以致它们提供很小的位垒使分子通过晶体沿它们的轴扩散。于是最初以折叠链生长的晶体可以继续在链方向没有限度地生长，像折叠的分子通过晶格扩散那样，新的分子扩散进入晶体占据空出的位置。这个过程图解于图 4-19 的示意图中。当生长受到加压

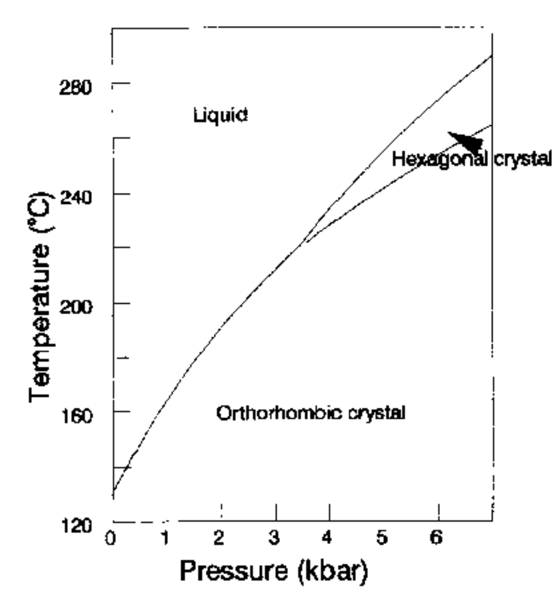


图 4-18 在压力下显示六方晶相和正交晶相的聚乙烯相图

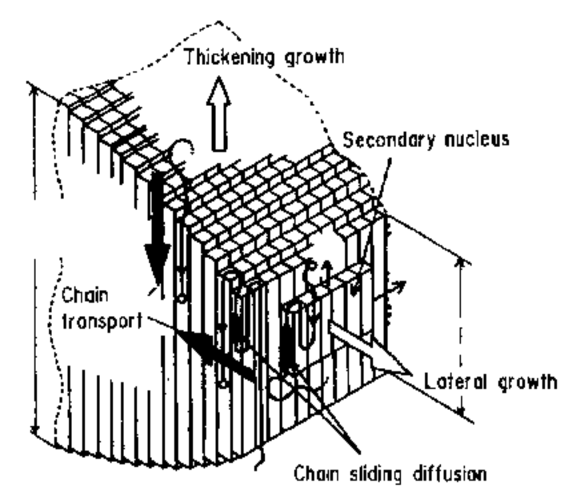


图 4-19 图解滑动扩散过程示意图（Hikosaka 草图，Keller 重画，1991）

淬火阻止的晶体在电镜下检查时可看到它们有锥形顶端(见图 4-20)。在生长顶端这些晶体的厚度可以比分子的长度小很多,因而认为结晶过程实际上以折叠链形式开始,随着在生长前沿后面产生厚化。

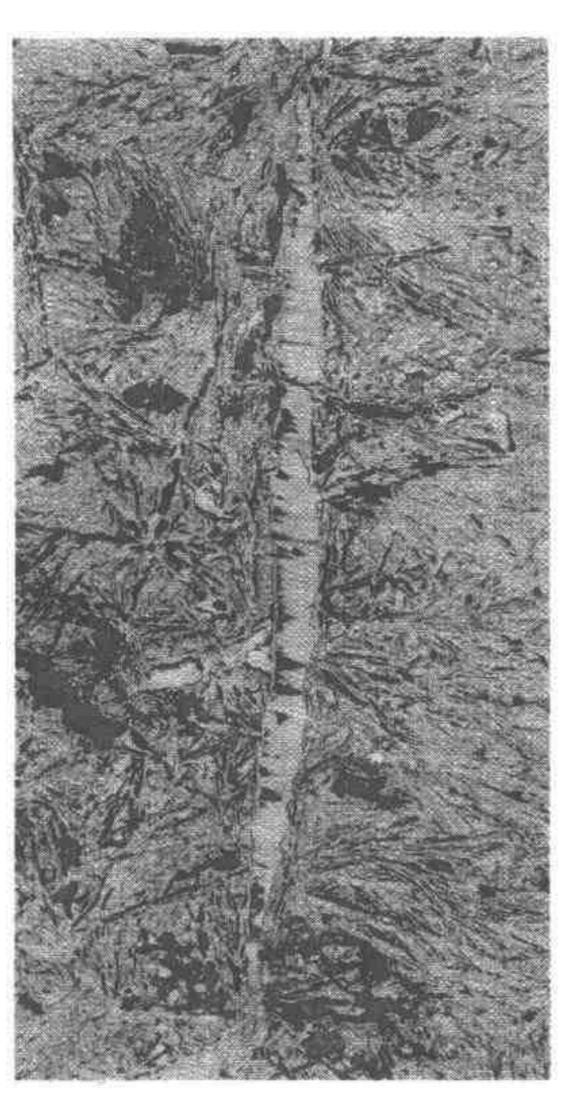


图 4-20 显示尖端的聚乙烯伸直链晶体的电子显微照相。晶体是在相图的六方区生长的(Rastogi 等,1992)

伸直链晶体也可在正交晶型是稳定相的相图区域中生长,这种晶体的一个例子示于图 4-21 中。最近,根据鉴别六方和正交晶型的光学标准(Bassett,1982;Rastogi 等,1992),已认为实际上所有伸直链晶体都生长成六方晶相,尽管正交晶相是热力学上更稳定的。而且还进一步认为,一旦发生从六方晶型到正交晶型的转变,在链方向的生长停止而垂直于链方向的生长突然变慢。图 4-22 表示聚乙烯在高压下结晶样品的一组光学显微照相,只是在相图的正交晶相区域是稳定的。首先,用光学标准判断所有的晶体都是为六方晶型;当它们继续生长有些转变为正交晶相,并可看到生长停止。

· p. 180 ·

小结:看来虽然当在大气压下观察时聚乙烯伸直链晶体总是为正交晶型,但它们很可能生长成六方晶型,其中弱的晶格力允许在晶体中分子链容易沿它们的长度扩散。于是,可以存在一个可变相(mobile phase),在其中分子可以沿它们的轴扩散,对伸直链晶体的形成而言这个可变相是需要的,而基本的初始结晶过程通过较普通的链折叠的过程产生。

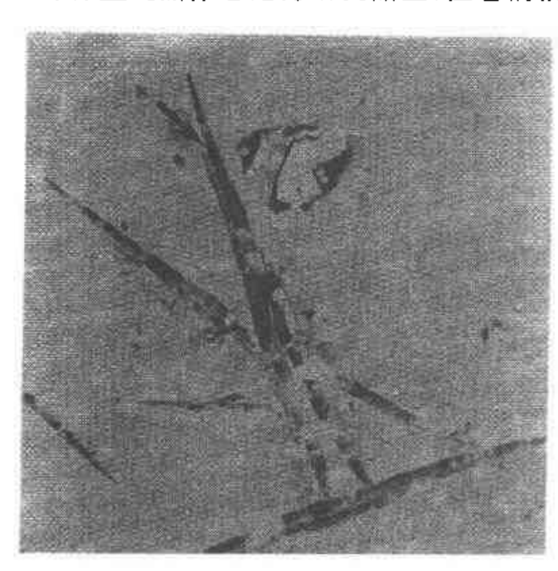


图 4-21 聚乙烯在相图的正交晶相区生长的伸直链晶体的电子显微照相(Hikosaka 等,1992)

在大气压下的结晶过程

有一些聚合物在大气压下生长时可能形成伸直链晶体。图 4-23 表示在大气压下生长

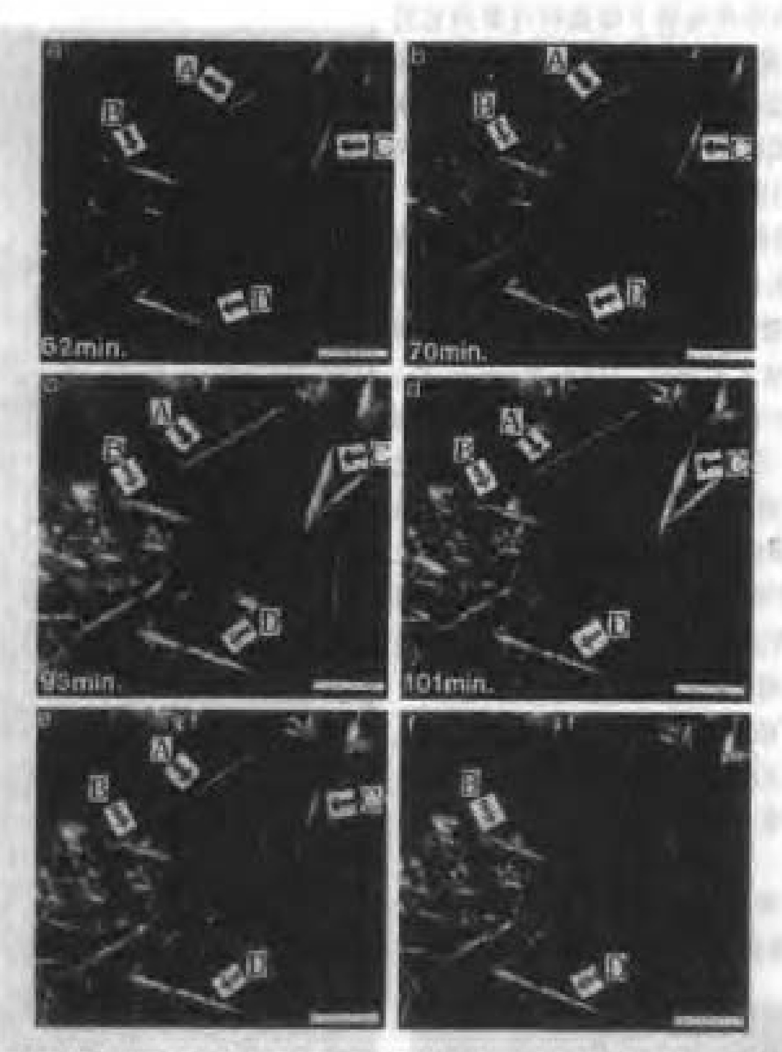


图 4-22　表示聚乙烯在相图正交晶相区高压下结晶生长的一组光学显微照相。注意，当出现晶体变化时生长停止，用从实心箭头到点线箭头的变化表示 A、B、C、D 四种晶体的变化，出现这个变化与晶体从六方晶型转变为正交晶型相一致（来自 Hikosaka 等，1992）

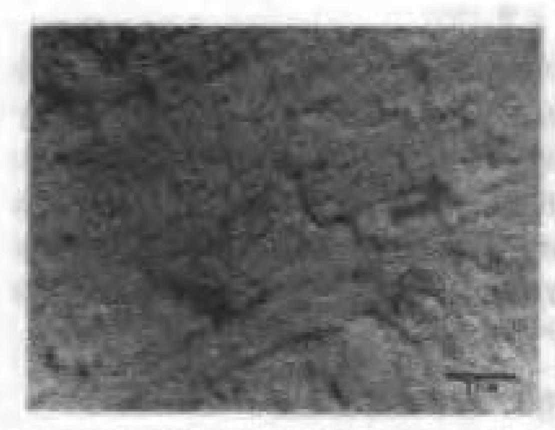


图 4-23　表示聚乙烯在大气压下生长的伸直链晶体的电子显微照相（Hikosaka 等，1992）

的聚丁二烯晶体，它至少与分子长度一样厚。在这种体系中晶体的 X 射线衍射图样常常显示出表示不良晶格的几个不连续的布拉格反射。这也认为相邻结晶杆之间的晶格力是很小的，因此当伸直链晶体生长之际可以发生滑移扩散过程。

聚丁二烯表现出的另一个特征，它有二种晶型，在高温下是稳定的六方晶型和在较低温下是稳定的单斜晶型。当原来结晶成折叠链的单斜晶型的样品被加热时可以转变为六方晶型。一旦这个转变发生，发现片晶很快变厚而且链变为伸直的。六方晶型变为比单

斜晶型更稳定的温度取决于晶体的厚度(由于高的折叠表面自由能之故)。于是,在较低温下薄的单斜晶体比厚的单斜晶体更容易转变成六方晶体,这种尺寸的热力学稳定性的依赖性有很大的重要性。当一个初始薄的、折叠链的单斜晶体被加热时就转变为六方晶相并开始长厚。但是,随着晶体生长变厚,单斜晶相可以变得比六方晶相更稳定。一旦这种情况发生晶体将转变回到单斜晶型,同时单斜晶型的较大的晶格力将阻止进一步厚化。事实上,这个显著的过程已被用同步加速器辐射源的设备观察到(Rasotogi 和 Ungar,1992),并图解于图 4-24 中。

• p. 182 •

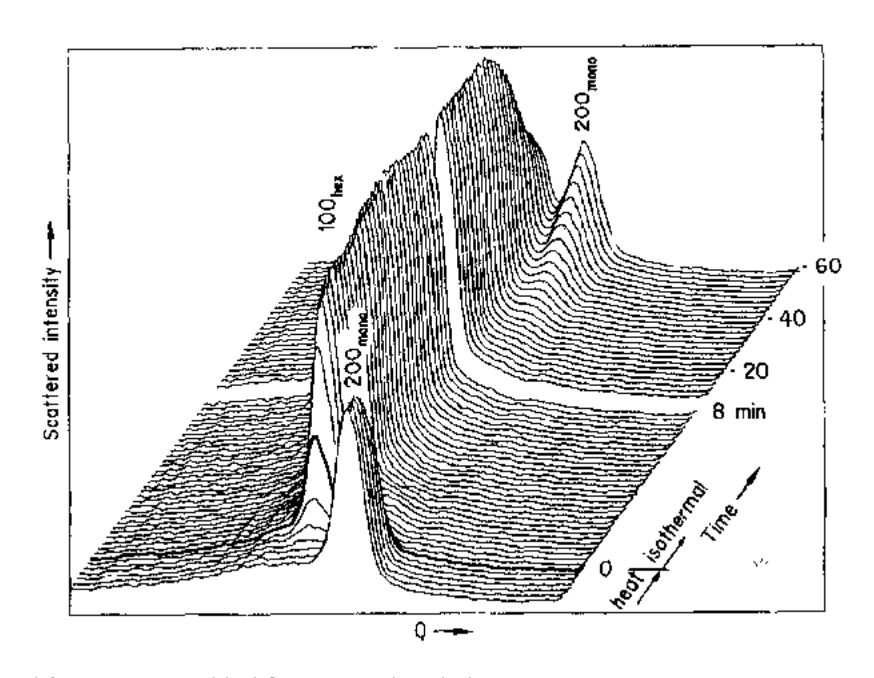


图 4-24 聚丁二烯厚化过程的 X 射线衍射谱图(Rastogi 和 Ungar,1992)

4.2.1.5 可变相在测定晶体厚度中的作用

前节所提供的观察说明了,对于晶体来说生长成一种晶型,一旦超过临界尺寸时只能转变为更稳定的晶型这是可能的。实际上在这种暂时的可变相中生长可能较快,像聚乙烯在高压下生长的例子所说明的那样,其在晶体转变成稳定的正交晶型之后生长就停止了。可能有许多其它情况其生长通过一种暂时的可变相产生,这种相至今还不清楚。如果这种暂时的相只作为生长前沿存在于很小的区域,那末将不易检测到和不可能被注意到。

在任何通过暂时的可变相引起生长的情况下,所观察到的晶体厚度多半可以不用生长前沿的厚度来确定,而是用在发生暂时相转变为稳定相时的厚度。于是,虽然动力学、成核基体、聚合物生长的模型还可期望应用,但它们将能预言生长前沿的厚度,而不是从可变相转变为稳定晶型的厚度。生长速度的预言应不受影响,虽然热力学量(熔化热、表面能等)的数值将被修正使其适合于可变的、暂时的相,而不是稳定的相。

有可能制定一些判据以确定生长是否可能发生在可变相中。考虑图 4-25 的自由能(因为表面与体积之比减小)。但是,如果有一个介于熔体和通常晶体之间的中等稳定的中介相,那末,在中间晶型中的小晶体可以有较低的自由能。于是有可能在中间相中开始生

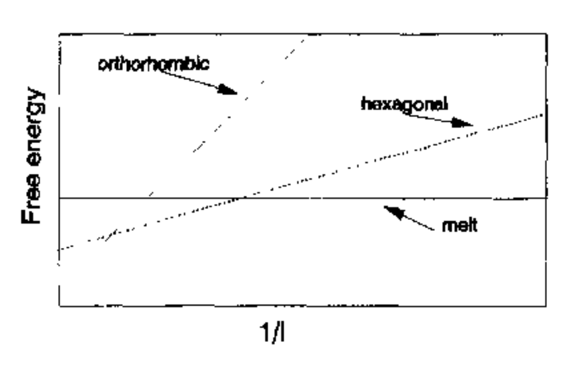


图 4-25 尺寸依赖于自由能的示意图，图解为何六方相可以是稳定于小晶体。固相焓具有厚度 l，晶相有形式 $H=H_0-2\sigma/l$。如果正交晶型的 σ 比六方晶型小的话，那末六方晶型更稳定在小晶体中

长厚度为 l_1 的薄晶体(对中间晶型的晶体而言最小的稳定厚度)，并且，在生长前沿的后面晶体很快地变厚；一旦晶体厚度超过 l_2(在这样厚度下中间晶体和稳定晶型有相同的自由能)将转变为稳定的相。可以看出，如果熔化焓与中间相折叠表面自由能的比是小于平衡稳定相的话，那么将有一温度，在该温度下通过可变的中间相生长的条件是有利的(Goldbeck-Wood，1991)。

· p. 183 ·

晶体生长通过一个暂时的可变相而发生的概念是比较新的。当然这样的机制出现与聚乙烯在高压下结晶和聚丁二烯在大气压下的结晶有关系。但是这种生长机理的全部重要性尚待确定。

4.2.2 聚集体的发展和结构

4.2.2.1 从熔体生长的孤立晶体

在熔体加工的聚合物中看到的晶体聚集体的基本组成单元多数是片晶。有一些情况已证明了在熔体结晶时可能得到孤立的单晶体。对这些晶体和它们通过位错支化的形式的研究提供了理解球晶及其它结晶聚集体内部构造的基础。大多数所研究的体系或许是聚氧化乙烯(Kovacs 等，1975，1977；Kovacs 和 Straupe，1979，1980；Cheng 和 Wunderlich，1986a，b)，其从熔体结晶成大到足以在光学显微镜下观察生长过程的单晶体形式。但是这些体系分子量稍低些可能不完全是高聚物的特有行为。在多数其它体系中单晶体只是用从完全结晶后的聚合物抽提得到，而且它们通常只能用电子显微镜观察到。

单个晶体的详细描述已在本卷第 3 章中给出一些细节。从熔体中生长单个晶体的例子示于第 3 章图 3-22 和图 3-23 中。对本章的目的而言，这些重要的观察是这些晶体通常含有螺旋位错以提供分枝出新晶体的位置，这就是确定最后形成的聚集体外貌的产生分枝的方式。

· p. 184 ·

4.2.2.2 球晶和主片晶

10 年前 Bassett 及其合作者已深入地研究了球晶的基本构造(Bassett 和 Hodge，1978，a，b；Bassett，1981；Bassett 和 Olley，1984)。他们进行的主要观察表示，在球晶中存在有两种类型的片晶。可以看到主片晶躺下搭成骨架，然后次片晶在其上进行结晶。图 4-26 表示通过聚乙烯球晶俯视半径的切片。厚脊背的片是主片晶。事实是由于这些主片晶长的较早，因此它们比其它片晶要厚得多(它们已在结晶温度下较长时间厚化之故)。正由于它们是最早生长的片晶，而成为整个球晶的基本骨架。

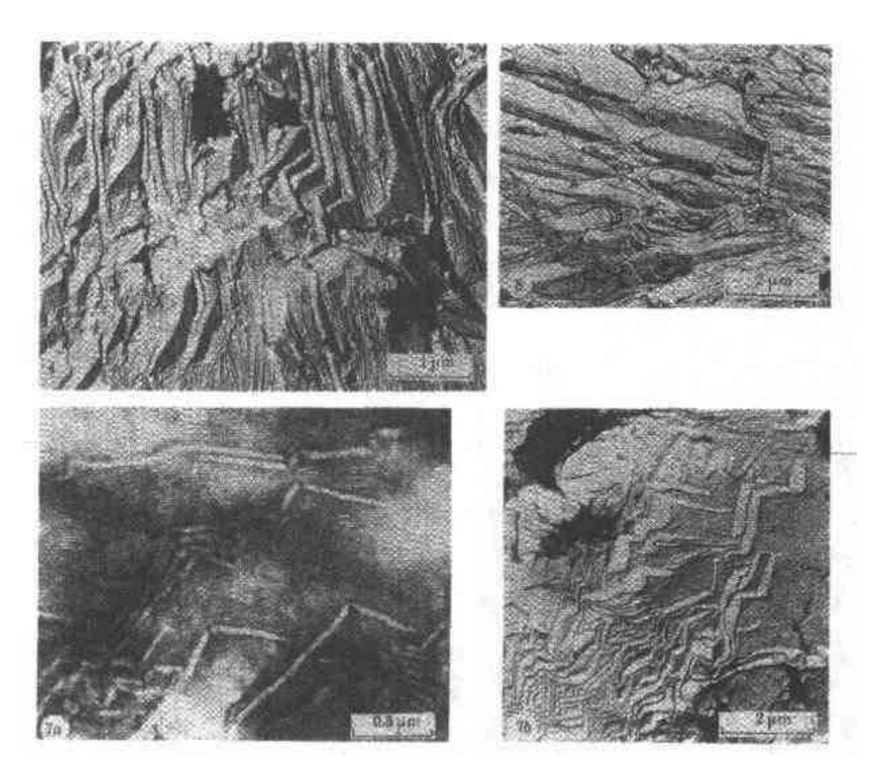


图 4-26 剖视聚乙烯球晶半径表现明显片晶的电子显微照相[Bassett 和 Hodge(1978b)对作者和皇家学会的许可表示感谢。]

从 Bassett 等的工作中选出的显微照相示于图 4-27 中,用以说明可以被这些取决于精确结晶条件的主片晶采用的形态范围。有两个特殊问题应该指出。第一,为什么原来平坦的片晶会发散出而形成近似球形的实体?第二,为什么辐射的片晶常常显示规则的扭曲?回答二者问题可以用晶体中所存在的螺旋位错的性质来说明。

当晶体由于螺旋位错分枝时母子晶体之间有不相协调。于是它们生长而相互接触时可能有能量的损失。从而,子片晶倾向于相互发散开去。随着在位错上生长越来越多的晶体,而形成了捆束状的结构。

• p. 185 •

已有报道(Patel 和 Bassett,1991)位错往往都是一种观念,认为这是在片晶内链倾斜的结果。第 3 章的图 3-24 说明了为何可以发生这种链倾斜。由于多数晶体是成核的和本身生成螺旋位错的缘故,因此可以建立净扭曲。这样在辐射状的主片晶中的扭曲必然影响填入的次片晶的取向,并可以导致球晶中周期性的同心环(Schultz 和 Kinlock,1969)。

Keith 和 Padden(1963,1964a,b)提出了片晶扭曲和产生同心环的另一个模型,这个模型是基于杂质的扩散和由链折叠所引起的片晶表面的应变。最近,这个模型已被修正而含有 reptation 效应(Keith 和 Padden,1986,1987a,b),但是这模型还是难于与所有实验证据完全一致。带环的球晶可以从高纯度聚合物如 PHB 中生长,而且表面应变效应将随片晶厚度增加而变得更不显著。同样,在某些体系中,当片晶较厚时,扭曲可以变得更加明显。

• p. 186 •

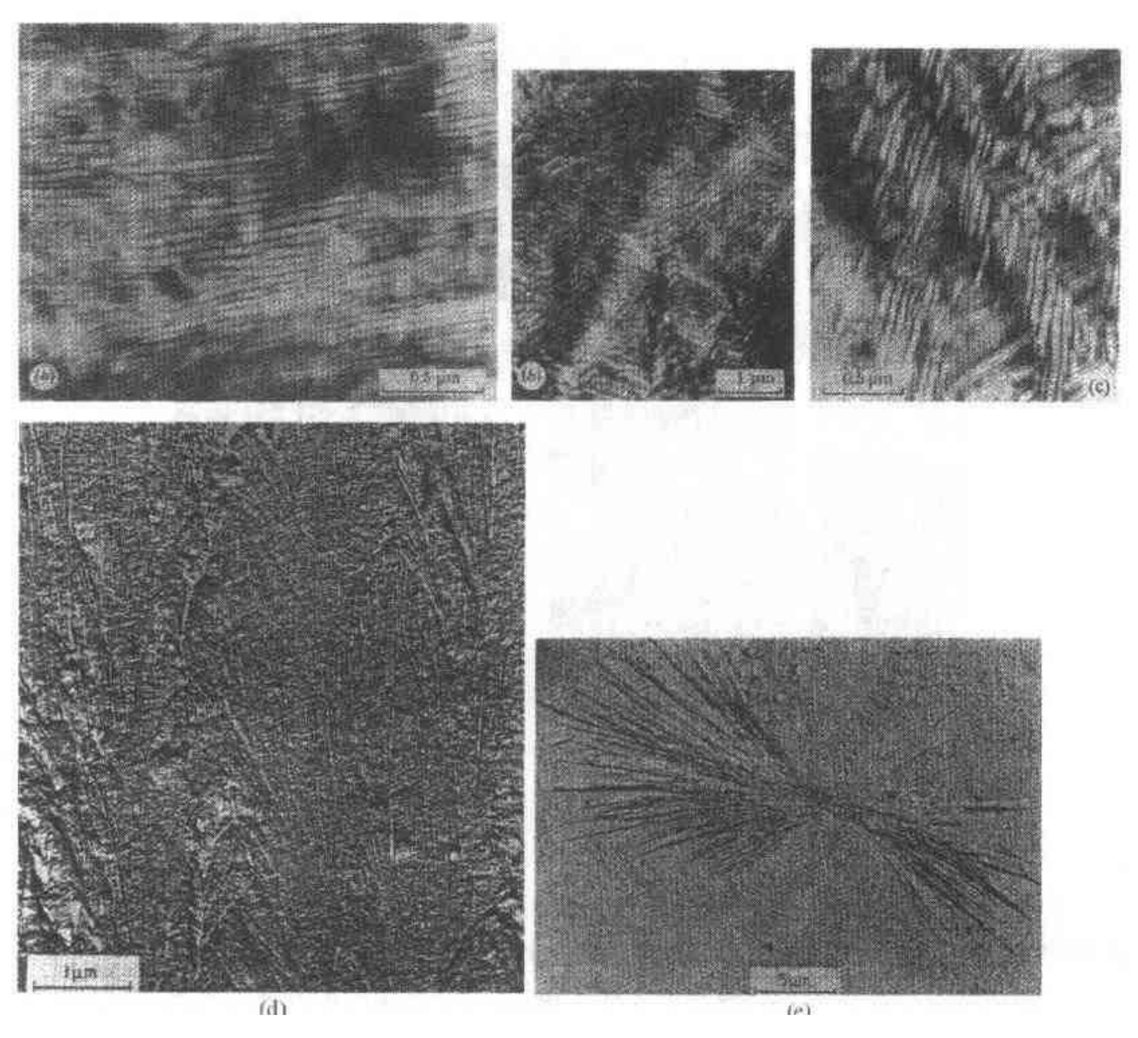


图 4-27 图解聚乙烯球晶(a)～(c)(取自 Bassett 和 Hodge,1978)和聚丙烯球晶(d)，(e)中明显片晶的电子显微照相[来自 Bassett 和 Olley(1984),Polymer,25.]

4.2.3 球晶的生长速率和状态(Regimes)

4.2.3.1 生长速率的测定

等温结晶的球晶生长速率可以容易地在光学显微镜下直接观察测定，倘若在生长速率不是很高的情况下必须使用快速记录方法，或者如此之慢以致有聚合物的长时间稳定性和热台长时间使用的问题。在所有研究情况下发现了，球晶有恒定的、线性的生长速率，生长速率只依赖于结晶温度。生长的线性可以从表示一些聚乙烯球晶在它们生长过程的不同阶段的图 4-5 中看到。

大多数聚合物在低温下有较低的生长速率；生长速率是受分子缓慢扩散到生长前沿的限制。在高漏下生长速率也较低，因为结晶的驱动力较低的缘故。结果是当生长速率对结晶温度作图时通常看到一钟罩形的曲线。对 PHB 情况的一个典型的例子示于图 4-28 中。

生长速率也发现依赖于聚合物的分子量。扩散速率很强地依赖于分子量(见本卷第 9

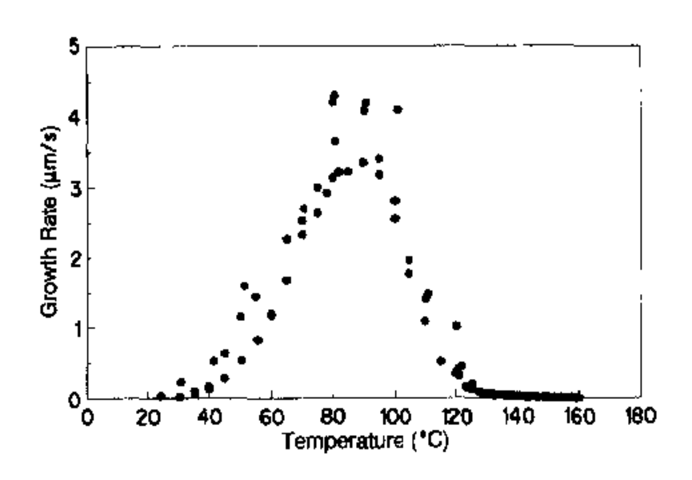


图 4-28 表示 PHB 球晶生长速率随结晶温度的变化(数据取自 Barham 等,1984)

章),因此,一般发现较高分子量的聚合物结晶得更缓慢。如前面 4.1.4.1 节中所述的那样,倘若有固定的基体长度 L 的话,对聚合物结晶过程而言,成核基体、动力学、模型给出明确的生长速率的表达式。没有固定的,不变的基体长度,在状态 I(regime I)中的生长速率将不是常数,而是随着晶体尺寸的增大而增快(Hoffman 等,1976)。有三种生长速率方程式适用于三种生长状态[方程(4-7)~(4-9)]。这些可以用合适的对数作图来检验。图 4-29 和图 4-30 表示聚乙烯和 PHB 以合适形式作图的一些生长速率数据。图 4-29 中 PHB 的数据显示出它们有二个不同的斜率,二个斜率之比约为 2。这表示结晶产生于二种依赖于结晶过程的不同状态。在约 120℃以上结晶为状态 Ⅱ 和在约 115℃以下结晶为状态 Ⅲ。

与 PHB 不同,聚乙烯很难在很高过冷度下结晶,因此在这种情况下通常只观察状态 I 和状态 Ⅱ 的行为。图 4-30 表示聚乙烯分级样品的一些数据,从直线斜率的变化可看到从状态 I 到状态 Ⅱ 的转变。发现其转变温度和绝对生长速率依赖于分子量(Hoffman 等,1975)。

在低的结晶温度下,只进行了极少几个聚乙烯生长速率的测定,通过特别小心除去任何晶核以减少冷却时产生结晶的可能。所观察的速率很高必然难于测定并伴随它们有很大误差。但是可以看出(图 4-31)生长速率要比从图 4-30 直线外推所获得的要高得多。较高的生长速率与聚乙烯的状态 Ⅲ 结晶发生在温度大约为 100℃的想法相符合。

• p. 187 •

成核理论和所测定的生长速率数据之间的极好吻合,特别是三种生长状态的鉴别,倾向于坚信成核模型是适合于熔体结晶过程的观点。此外也发现关于初始折叠长度的数据与模型预测的数据相当接近。

但是应该小心谨慎。所测定的折叠长度正是上述的最小的稳定长度,它可用其它机理,例如,熵垒或表面粗糙模型来说明。不同生长状态的鉴别在一定程度上依赖于在生长速率作图中所用的热力学常数 U^* 和 T_m的合宜选择。这些变量选用不同的值,或者在高过冷度下用不同的近似熔化热的方法,都有可能失去作图的线性或足以改变斜率的比。实际上有可能重划图 4-29 中表现出在状态 Ⅱ 和 Ⅲ 的两条直线的图,因此就有单一的连续曲线。

• p. 188 •

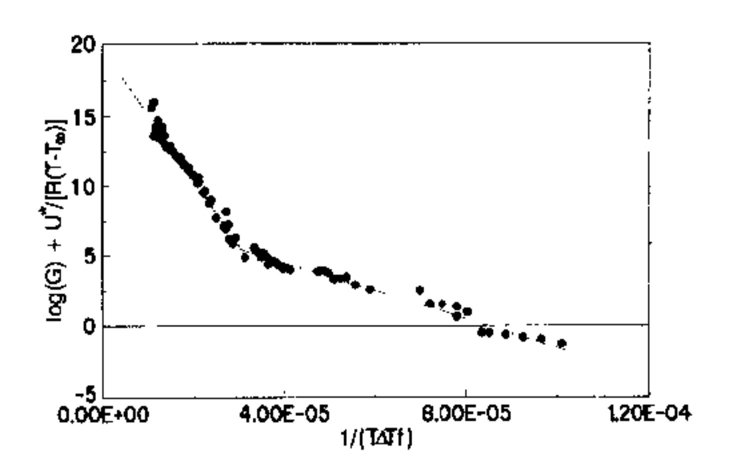


图 4-29　与图 4-28 中所示同样数据以 $\log_e G+U^*/[R(T-T_\infty)]$对 $1/(T\Delta Tf)$重新作图。因子 f 用于标度熔化焓和结晶温度(数据来自 Barham 等,1984)

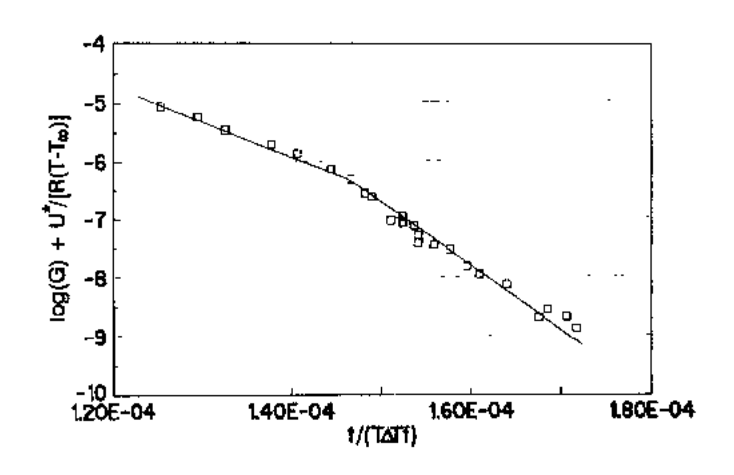


图 4-30　表示聚乙烯在 $\ln GH$ 对 $1/(T\Delta Tf)$作图形式中生长速率 G 的变化。因子 f 用于标度熔化焓和结晶温度(见 Hoffman 等,1969)

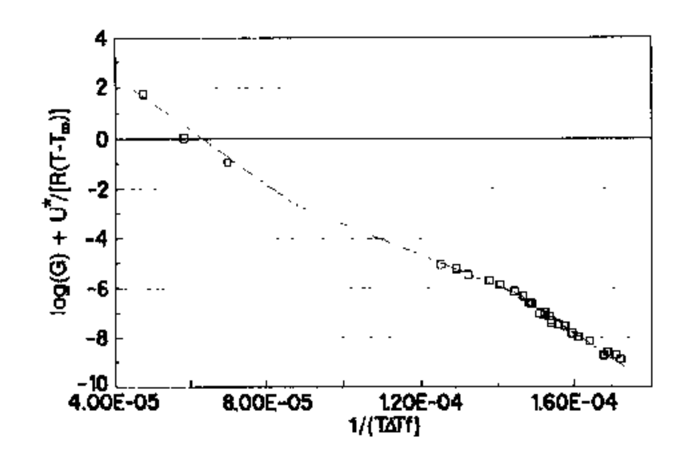


图 4-31　与图 4-30 同样作图但加入聚乙烯在低的结晶温度下生长速率的有用数据

因而，寻找确有三种生长状态的独立证据是重要的。明显的选择是检查在明显地不同状态中所生长晶体的形态。在不同生长状态之间的生长表面将有不同。例如状态 I 晶体多少是平坦表面，而状态 III 晶体出现高低不平的表面。

4.2.3.2 在不同状态中的晶体形态

Hoffman 等(1975)在他们早期关于聚乙烯生长速率的工作中不仅发现生长速率状态，而且也发现结晶聚集体形态上的不同。在状态 I 中他们通常观察到轴晶(axialites)而在状态 II 中为球晶。在上面提到的 PHB 情况中状态 II 生长的球晶没有同心环，而在状态 III 生长的球晶出现清晰规则的同心环。这些粗略的光学特征可能是由某些较基本的差别引起的，有待证实。

近来 Toda(1991a，b)发现了聚乙烯从熔体在状态 I 和 II 生长的单个晶体之间的一些较特殊的差别。在状态 I 晶体有透镜形状(lenticular shape)，而在状态 II 晶体显示像截头菱形(truncated lozenges)。乍看起来这些形态不是基本的机理所期望的那样。当只有单个活性的晶核时所产生的状态 I 将期望生长具有平坦表面的晶体。Toda 解释这像是在延伸的晶体端部沿小{110}晶面产生的状态 I 生长的结果，并表示当{200}和{110}面的生长速率成为可比时发生状态的转变。

4.2.4 成核行为

· p. 189 ·

成核过程在确定结晶形态中是非常重要的。核的数量和分布可以深深地影响固化后材料的取向和性能。一个普通例子是如果在真正生产过程中晶核数目很少的话、循环的时间较长的话，则晶粒尺寸变得很大而材料一般是脆性的。的确，在许多例子中已有考虑试图通过控制成核过程来控制聚合物材料的性能。从而，为了正确评价结构和性能之间的关系需要了解在聚合物中产生的各种不同的成核类型。

4.2.4.1 成核理论概述

关于聚合物晶体的成核过程通常是依据产生新表面和新晶体之间自由能的平衡来描述。当晶核形成时由于需要形成新表面有一自由能的初始增量。随着晶核的长大自由能最后达到最大值，然后减小直到变成负的而留下稳定的核。于是成核理论依赖于可能测定沿任何特别途径生长核的自由能。最简单的情况是不含外来成核颗粒的均相成核过程。在这种情况下我们可以写出生长表面的表面自由能(通常用三种不同的能量和考虑一个正方形的核，但可以适合任一形状)和与按照晶体尺寸 a,b,c 与结晶作用有关的自由能。核可以沿任意或所有自由的方向生长；不同的途径导致核的不同的尺寸和形状，在其中自由能达到最大值。于是，以通过这样极大值的最低点来定义临界核的大小和形状。可用偏微分方法很容易找到它。

于是成核速度 I 可以从临界自由能 $\Delta\phi^*$，即在临界核的自由能最大值的高度确定

$$I = I_0\beta\exp\left(-\frac{\Delta\phi^*}{kT}\right) \tag{4-10}$$

其中 β 写成为

$$\beta = \beta_0 \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right]$$

或者均相成核过程

$$\Delta\phi^* = 32\frac{\sigma^2\sigma_e}{\Delta F^2},$$

其中

$$\Delta F = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m^0} \tag{4-11}$$

于是，如果均相成核发生则 $\log I$ 对 $1/(T\Delta T^2)$ 作图应为直线。实际上这样行为是最罕见的。每当有外来的表面存在就将影响自由能的平衡，通常为了增加成核速度，就要防止真正的均相成核过程的发生。

最有意义的表面效应是改良表面自由能。这样对生长在平面上的核而言，我们必须考虑相对于晶体和熔体表面的自由能，因此，临界自由能变成

$$\Delta\phi^* = 16\frac{\sigma\sigma_e\Delta\sigma}{\Delta F^2} \tag{4-12}$$

其中，$\Delta\sigma=\sigma+\sigma_{\infty}-\sigma_s$，$\sigma_{\infty}$是外来表面和熔体之间的界面能，$\sigma_s$ 是晶体和外来表面之间的界面能。

· p. 190 ·

注意，出现在这些方程中的成核速度对过冷度的同样依赖性是与出现在均相成核的那些方程中一样，但是由于自由能位垒可以是很低的，对这种异相成核而言，总速率可能高几个数量级，于是异相成核将干扰任何均相成核并妨碍它的观察。

假如外来颗粒的表面与晶体表面相同[或者上面方程(4-12)中 $\Delta\sigma$ 项等于零]，那末平行于外来表面形成的新晶面没有能量损失，并且上述分析必须修正为二维近似。这是关于结晶过程那节中所述的相同的二次成核过程，而且导致成核速率对温度的不很强的依赖性，即

$$\Delta\phi^* = 4\sigma\sigma_e/\Delta F \tag{4-13}$$

聚合物体系中表面也能影响熔化熵。考虑一个分子靠近表面：在表面不存在的情况下可用的一些构象现在已被禁用，因为它不可能横过表面。假如分子是被吸附到表面上的话，这种制约是特别重要的。如果熔化熵减小那末晶体的平衡熔点增加(T_m^0 是等于熔体和晶体之间的焓差 ΔU 和熵差 ΔS 之比)。修正的熔化温度继而导致由增加表观过冷度提供的对上述方程的修正。这个变化再一次起了在任何一特定温度下增加成核速率的作用。表面存在的另一效应是如果分子被吸附到表面上，或是靠近表面的密度增加(大概来自分子从表面熵的排斥)，那末核形成的概率增加。这种增加来自这样事实，即分子被吸在表面上并相互靠紧躺着；这样把分子弄在一起形成核的需要减少，那就是传递项变为不重要。

4.2.4.2 不同成核类型的实验观察

为了确定作为成核剂的任何添加物的有效性有必要了解聚合物在没有成核剂情况下的成核习性。实际上假如均相成核速率已知的话就很方便。这不是一般的情况，因为几乎所有外加粒子的存在都可产生成核作用。已经发展了一种包括把聚合物分成很小粒料的技术(Turnbull 和 Cormia，1961；Cormia 等，1962)。这种技术的原理是只有很少数目的外加粒子存在于样品中，因此如果粒料的数目超过外来粒子的数目，那末其中的一些不含成

核剂的粒料将经历均相成核过程。

• p. 191 •

这种技术不太容易使用，但对聚乙烯已得到一些(Gornick 等，1967；Hoffman 等，1969；Ross 和 Frolen，1975；Barham 等，1987)。看来像是显示均相成核的数据，虽然成核总是可能发生在颗粒和支撑颗粒的介质之间的界面上。已经假定通过选择与熔化聚合物具有相似性质的介质，这个问题将减至最低限度。已用了几种介质，其中一种已看到成核最少，认为是最接近于均相成核过程。为了相信在聚乙烯中是均相成核，成核速率作为结晶温度函数的作图示于图 4-32 中。这个作图的斜率提供 $\sigma^2\sigma_e$ 的测定，并与生长速率数据一起可用于估算 σ。这样的估算在结晶理论中有一定重要性。

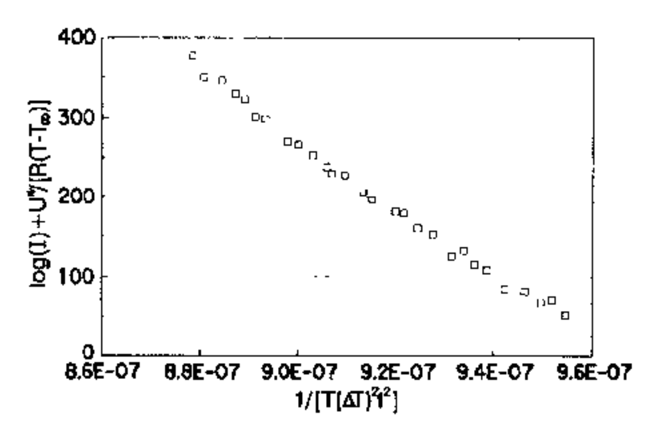


图 4-32 根据方程式(4-11)作图的聚乙烯成核速率，这相信是均相成核(见 Ross 和 Frolen，1975)

作为成核剂的特殊材料的效率可以用造粒技术进行研究。如果将粒料放在由潜在成核剂组成的基体上，那末可以估计由于基体造成成核习性的差别。确定基体成核效率的一种方便方法是用“成核温度”T_n 来定义，即是从熔体以特殊速度冷却时这些不含异相成核剂粒料结晶的温度(Barham 等，1987)。那末基体给出较高的 T_n 值应是更有效的成核剂。

在某些聚合物中成核的本底速率是相当低的以致有可能观察到均相成核。这样的聚合物的一个例子是 PHB，由于它的细菌源可以是特别的纯，在其中没有外来的粒子存在，因而这种高纯度的 PHB 已证实是一种对聚合物成核研究特别有用的模型材料(Barham，1984)。已有可能观察 PHB 中几种不同的成核类型，聚合物在其自身上显然进行均相成核作用；小粒子(例如滑石粉)的加入有利于产生成核过程。由于限制强迫分子靠近表面导致熔化熵的减少。具有与 PHB 晶体相似晶格的特殊含氮化合物的加入可以导致在界面上的二次成核。在这种体系中也可以看到由没有完全被熔化的聚合物自身种子化形成的成核过程。

图 4-33 表示 PHB 没有添加物、有加滑石粉和加糖精的成核速率和温度的关系，在添加物存在下所看到的速率的大幅度增加证明了，纯聚合物具有特别低的成核速度。为了检验成核的根本起因，根据以上的方程(4-16)将图 4-33 的数据重新作图示于图 4-34 和图 4-35 中。纯聚合物的数据与均相成核方程式相符合，如图 4-34 所示；而如果假设较高的熔化温度的话，PHB 添加滑石粉的数据符合得更好，如图 4-35 所示。

• p. 193 •

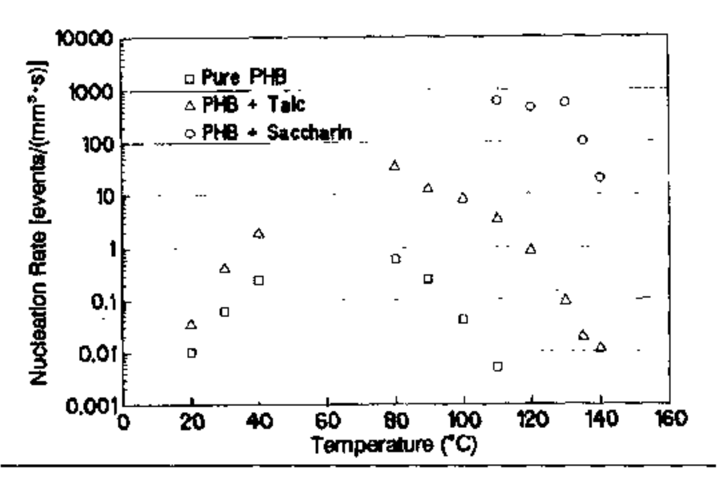


图 4-33 表示 PHB 成核速率随结晶温度变化的三个图。○:没有添加物的纯聚合物；△:加 1%滑石粉的聚合物；□:加 1%糖精的聚合物(见 Barham,1984)

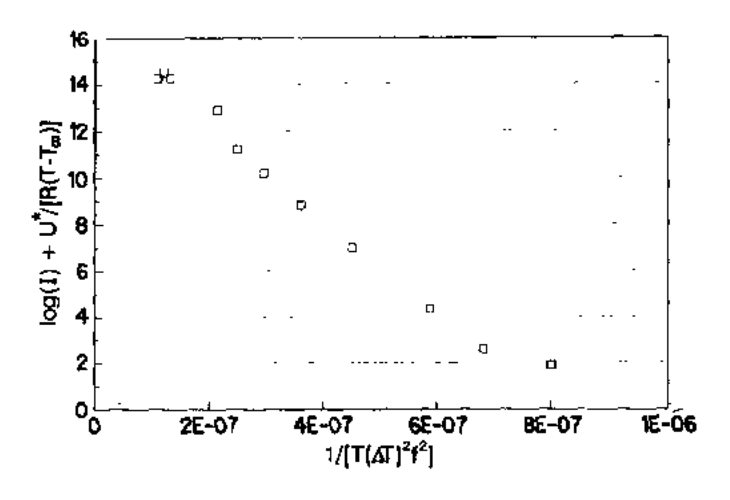


图 4-34 纯 PHB $\log_e I+U^*/[R(T-T_\infty)]$对 $1/[T(\Delta T)^2f^2]$作图(Barham,1984)，因子 f 用于标度熔化焓和结晶温度

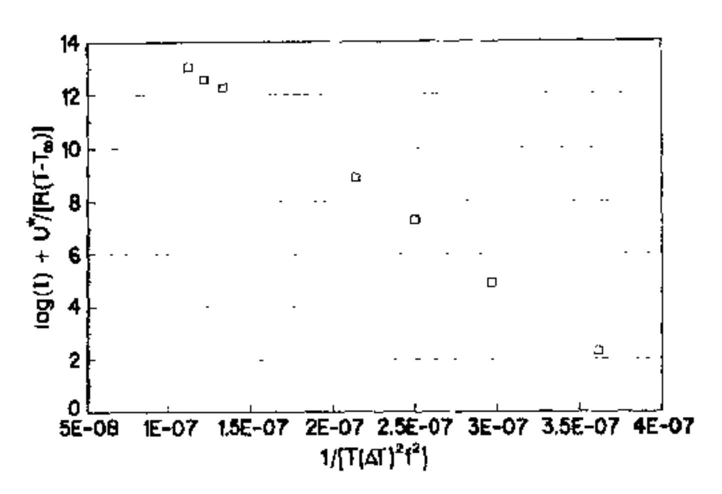


图 4-35 加 1%滑石粉的 PHB $\log_e I+U^*/[R(T-T_\infty)]$对 $1/[T(\Delta T)^2f^2]$作图；过冷度是用 T_m^0(≈95K)的提高值计算(Barham,1984)。因子 f 用于标度熔化焓和结晶温度

当添加糖精时表现出二次成核如图 4-36 所示。所有这些实验的详细内容刊登在 Barham(1984)一文中。与糖精相同的成核类型已经在其它化合物包括氮化硼(Organ 等，1991)和氯化铵(Organ 和 Barham，1992)中观察到。虽然在所有这些情况下，还没有发现恰当的晶面促进最大限度的成核作用，但值得注意的是所有这些化合物都是含氮和有与 PHB c-轴尺寸相符的晶格尺寸。而且，也有晶格相符但不含氮的相似化合物不起成核剂的作用(Organ 和 Barham，1992)。于是认为在聚合物和成核剂中的氮原子之间有某种特殊的相互作用，氮原子起了加速 PHB 晶体在成核剂晶体表面上的外延生长。

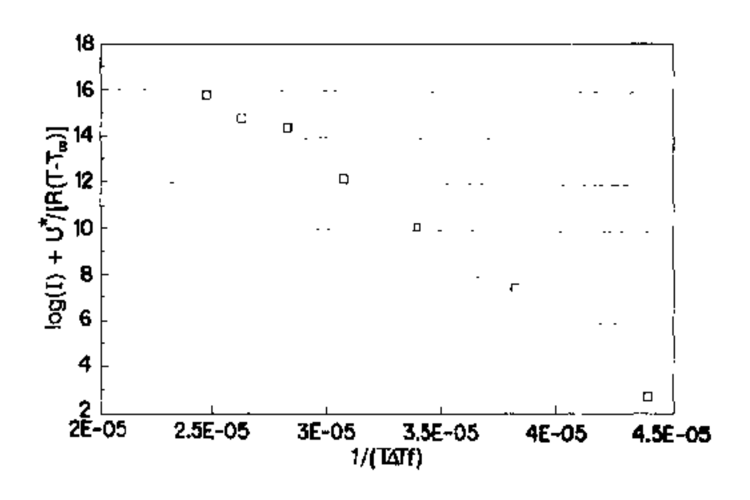


图 4-36　加 1% 糖精的 PHB $\log_e I + U^*/[R(T-T_\infty)]$ 对 $1/(T\Delta Tf)$ 作图（见 Barham，1984）。因子 f 用于标度熔化焓和结晶温度

在聚合物的成核作用中只有很少几种情况已确切证实了外延生长性。或许最熟悉的例子是聚乙烯在食盐单晶体上的外延生长，在来自食盐晶格力的影响下，聚乙烯生长成变型的晶格(Mauritz 等，1973)。近年来由于原子力显微镜的应用已有可能研究在界面上聚合物和成核剂之间的相互作用的细节(Lotz 等，1991；本卷第 3 章)。在聚丙烯的情况下已经强调了甲基位置的重要性。

4.2.4.3　化学成核作用

一个更进一步的方法已成功地被应用于提高聚酯的成核作用，特别是着重于化学的而不是物理的过程。Legras 及其合作者(Legras 等 1983，1984，1986)已经提出用加入适合的其表观上被溶于聚合物熔体中的化学试剂可能诱发反应产生交联的作用，交联可以使几个分子保持在一起，于是增加了在 PET 和更近期在 PEEK 中产生成核的概率(Legras 等 1990)。关于 PHB 已经报道了相似的技术(Tomka 和 MacIwain-Sinn，1977)：二种化学试剂被加入聚合物，这两种材料对它们自己都不起成核作用。但是二种组分之间可以反应而产生已知能起成核剂作用的氯化铵。在这种情况下，在聚合物熔体中发生反应的有利条件可能是产生特别小的成核粒子。

• p. 194 •

4.3 结构和性能之间的关系

4.3.1 用于预言力学性能的模型

为了理解材料的结构和形态对其性能的影响，有一些简化的模型是有用的，它可用于对特殊形态的力学性能给出一般的指导。实际上，正如我们将要看到的那样，有一些很简单的模型。尽管有用，但这些模型常常可能过于简化了情况，以致实际上它们可能出现与事实相反的预言。相反，容许正确计算应力分布和传递的更详细的模型一般过于复杂以致无法使用，而且含有如此之多的变量(需要所有相的复合张量的所有分量)，以致于它们的实际应用只可能对于那些深入研究的课题。

因此，还没有直接预言如何改变特殊形态以影响力学性能的完全满意的方法，或是预言需要什么样的形态来获得特殊性能。从而，简单模型有利于给我们提供一些简单关系的基础并且为取得它们的工作知识是值得做的。

4.3.1.1 简单的模型——实用性和局限性

半结晶聚合物可以看成由二种不同的相所组成：晶相和非晶相。于是，简单的力学模型将模量(或柔量)分配于这二个相，在它们周围划出界线，并计算复合材料的刚度，使用简单模型如平面应力或应变以给出应力传递条件。

· p. 195 ·

最常用的简单模型是由 Takayanagi 建立的模型。这些模型已被广泛地应用于纤维的研究，其中总的取向允许每个相只用一个弹性常数而不会有太大的误差。这些模型的详细叙述于本卷第 7 章中。图 4-37 图解表示二个简化的 Takayanagi 模型。在每个模型中有两个相；一种情况晶体被设想为片晶性质与非晶区沿纤维方向串联连接，而另一种极端情况晶体被看成为微纤与非晶态材料并联连接。这两个模型的刚度完全不同；如果晶区的模量比非晶区大，那末，并联模型将比串联模型刚硬得多。这些简单的模型对理解为什么一些纤维比另一些刚硬得多的原因是有用的。但是通常它们不会回答更详细的问题。例如，它们已被用于尝试解释纤维中模量随拉伸比增大的问题。在这种情况下 Peterlin(1979)提出了一个串联和并联相混合的模型；这个想法是由于纤维被拉伸，在几乎是结晶的而有基本片晶结构的“微纤”之间产生更多的“连接分子”。图 4-38 图解来自这种相分配的三相模型。在这种情况下问题是用三个相就不再会忽略应力横穿相间界线传递的实际机理。像图解于图 4-38 中的那样可以采用二种极端的假定以获得完全不同的结果。

在没有取向的体系中，Takayanagi 模型变得更难应用，但是它们在给出晶相和非晶相的排列如何影响材料性能的总效应方面还可能有用。困难之处是选择可以用二相模型处理的结构单元。一旦这些结构被选定，那末可以设想整个材料像是由这些单元成全部取向方式所组成的那样。于是，如果我们想测定整个材料的性能，就需要计算基本单元在几个不同方向的性能以及寻找适合的平均值。实际上，这是充分利用了简单模型。尽管如此，还是很清楚，改进基本单元的性能就会改进整个材料的性能。一个简单的例子是考虑球晶材料，其中基本单元可以是片晶束，它可以很容易地用简单的二相模型来表示(图 4-37)。

Takayanagi models

series

$1/E_t = c/E_c + (1-c)/E_a$

parallel

$E_t = cE_c + (1-c)E_a$

amorphous phases

crystalline phases

图 4-37 Takayanagi 串联和并联模型，与方程式一起根据结晶和非晶模量 E_c 和 E_a 得出模量 E_t

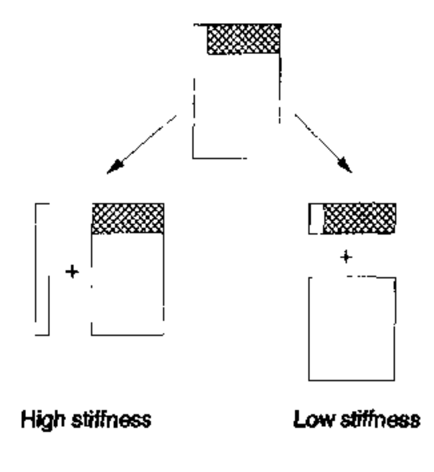


图 4-38 二相 Takayanagi 模型，说明为何用二种不同方法计算的模量所得的结果不同

这种单元的刚度在垂直于片晶方向(沿晶体中分子链的方向)应是最大的，而平行于片晶方向的最小。于是，基本单元的刚度最容易用增加晶相的比例得到，或者用相邻片晶之间产生更多的联结，以便改善片晶之间的应力传递。

4.3.1.2 与真实模型相符合的问题

• p. 196 •

对半结晶聚合物的力学性能而言，为了建立一个真实的模型，首先需要确定晶区和非晶区全部刚度张量，记住可能有不只一种类型的非晶区存在。例如，需要考虑真正的非晶材料(应是各向同性)和在片晶表面上的各向异性的非晶相。一旦知道这些刚度张量，那末第二个问题是确定各相之间界面上的边界条件。这个过程与复合材料性能的计算和在该领域所发展的已被半结晶聚合物所采用的许多技术有密切关系，其中晶区被看作为非晶态材料基体中的增强要素。更详细的讨论参见 Arridge 和 Barham(1982)的综述。

实际上，一般是测定整个体系中的某些对称性和建立由几个相组成的单胞，然后计算它们的性能。通常是太困难而无法实现这样的详细分析，因此，必须做一些近似或假定。已经做了一些尝试用多种假定来模拟球晶体系。通常这些假定提供复合材料模量的上下界限。这样的模型非常有助于了解这些材料的基本力学。但是，它们仍很难应用于真实情景，由于不仅有几个很容易与形态有关的简单参数；模量还含有许多不明显依赖于结构的变量。

4.3.1.3 一些简单的关系

值得注意的是，尽管在依据形态寻找合适的模型以预言力学性能方面有明显困难，但是有几个很明确的简单关系，这些关系是容易看见而且一般是真实的。

例如聚合物材料的韧性和强度在一定程度上两者都取决于在裂缝扩展横过材料之前应该被破断的化学键数目。其次取决于把单个晶体连接在一起的分子数目。裂缝通常期望通过非晶区发展，因此，如果在相邻片晶之间只有少数的"连接分子"(像从稀溶液生长

的晶体的情况那样)将预料到材料应是弱而脆的。确实,这是沉淀的单晶块的情况。改进聚合物强度和韧性的一个方法是增加片晶之间连接分子的数目。这可以不同途径获得;增加聚合物的分子量是一个有效的途径。不太明显的途径应是更迅速结晶,以使分子来不及改变它们原在熔体中的固有构象。在高温下缓慢结晶的聚乙烯通常与淬火结晶的同样聚合物相比要稍脆些。

当然,产品的刚度依赖于结晶度,较高的结晶度导致较高的刚度(如果晶区比非晶区刚硬的话)。但是在许多情况下刚性对分子取向要敏感得多。一般,聚合物分子在链方向上有较高的刚度,因此,如果材料经适当取向可以提高其刚度。一个好例子是聚合物薄膜。许多薄膜在加工时是双轴取向的。这种取向导致分子链几乎是躺在薄膜的平面中。以损失垂直于薄膜平面的刚度为代价相应地提高薄膜平面中的刚度,但是垂直于薄膜方向的刚度通常是不重要的。

• p. 197 •

尽管上述的简单关系是容易理解,但它们依据聚合物固体粗略形态的解释可能产生很多问题。考虑一种具有球晶织构的材料,为了预言这种材料是不是强而刚,我们必须知道其中包括连接分子或者微纤缚住片晶的程度。已用模拟球晶的结构尝试提供使这样的估计成为可能的模型(Keith 和 Padden,1959,1984,1986)。这些包含连接分子和结晶间联结相结合为一体的球晶生长模型在预言性能上很少成功。

4.3.2 控制形态以改善强度

在前节中已经提到了分子量和强度之间的联系。对多数聚合物而言有一个最低的分子量,在低于该分子量之下经熔体加工的材料是弱而脆的。这是稍高于缠结的分子量。一旦超过该分子量,一般性能出现明显的改善,但是强度随着进一步提高分子量继续得到改善。

改善强度已知的另一种机理是增加片晶间连接分子的数目。通常这是借助于低温下快速结晶和增加成核速率而获得。

但是有另一种可能性其在某种情况下可以是重要的。当球晶稍大时那末在球晶之间的界面中经常包含少量的连接分子(由于固化时体积缩小之故)。这些界面可以变为薄弱的线,而且裂纹可以在它们周围扩展。在这种情况下用改进成核过程单纯地减小球晶尺寸,可以导致强度的足够改善。

一种用图解说明几种这样效应的聚合物是PHB。下节中叙述PHB的破坏行为,作为如何设计形态控制可有利地用来改善力学性能的一个例子。

表 4-1 PHB 的力学数据

试样制备	抗张模量(GPa)	抗张强度(MPa)	断裂应变(%)
在60℃结晶	1.6	<5	0.7
在130℃结晶	1.7	<5	1.2
淬火片	1.5~1.8	8~20	0.8~2.0
在130℃结晶小球晶(>20μm)	1.9	>250	40~100

4.3.2.1 *在聚羟基丁酸中的裂缝*

当熔体加工时PHB通常是一种脆弱的材料。表4-1提供一些力学数据来说明这点。如果在应变的同时在光学显微镜下观察聚合物的话,可以容

易地看到一连串裂缝(图4-39)。可以看到两类裂缝。在较低温度下结晶的较小球晶中(状态Ⅲ)裂缝倾向于辐射状横穿球晶;而在较高温度下生长的较大球晶中(状态Ⅱ)裂缝显示环形地围绕球晶。

• p. 198 •

首先,我们考虑在较低温度下结晶的主要包含径向裂纹的材料。当增加应变可以看到裂纹通过球晶发展,并在球晶边界周围扩展而连接在一起(图4-40)。裂纹的起因还没有一致的看法,但是裂纹的出现是与PHB的老化过程有关。PHB的老化是以原始加工后的样品在环境温度下储存几星期时间内强度和断裂伸长逐渐降低来表示的。当在光学显微镜下检查老化的PHB样品比新制备的样品倾向于出现较大量的径向裂纹。于是,裂纹很可能是由或是晶区或是非晶区中的某些缓慢重排引起的,而且更多裂纹的不断出现导致力学性能下降。

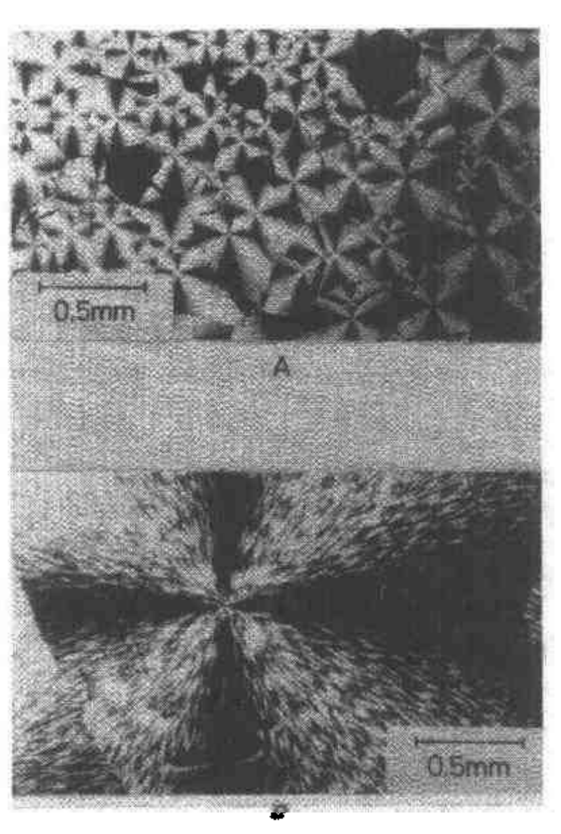


图 4-39　PHB 显示径向和圆周裂纹的光学显微照相,(a)在 60℃结晶,(b)在 130℃结晶(Barham 和 Keller,1986)

在状态Ⅱ结晶的材料不出现径向裂纹(也不显示经历相同的老化程度)。但是所有的球晶似乎都破裂成一系列环形裂纹(图4-39)。这些材料一施应变就形成新的径向裂纹,并发展与环形裂纹连接而导致破坏。一个值得注意的特征是球晶的中心部分(沿直径离约50μm处)仍然没有裂纹。这个结果表示,如果有可能大量地增加成核密度的话,就有可能生长足够小的完全没有裂纹的球晶。这些裂纹的起因本身是一个有趣的问题,这个问题与多数聚合物加工过程有关,将在下章中详细叙述。

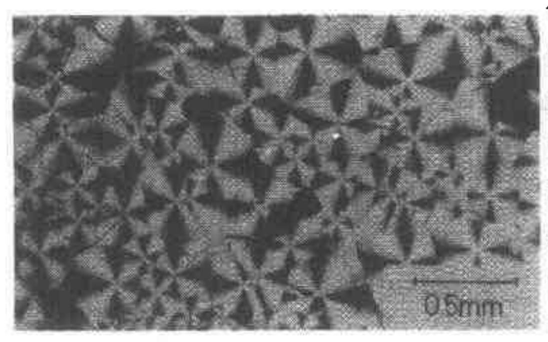


图 4-40　在 60℃下结晶的 PHB 光学显微照相,在水平方向形变 0.2%。箭头指示横向这个区域生长的二种裂纹

• p. 199 •

4.3.2.2　球晶的膨胀和收缩

聚合物晶体很强地显示各向异性的热膨胀,沿着链方向的膨胀一般是小的,而且是负的,而沿其它晶轴的膨胀系数要大得多,是正的而且通常相互不相等。在复杂的结晶聚集体中,例如球晶可以产生异常的热膨胀效应。沿径向的膨胀系数一般不同于圆周的膨胀系数,或是可能较大。在聚乙烯中圆周的膨胀系数大于径向膨胀系数(Barham 和 Keller,1977)。相反,在 PHB 和聚氧乙烯中径向的膨胀

系数较大。

当新生长的球晶从结晶温度降到室温冷却时沿径向和圆周的不同收缩将在球晶内部产生应变。这些应变必须以某种形式适应。在聚乙烯的情况下(Barham 和 Keller,1977),辐射状的片晶本身卷曲,减小周期性的同心环的间距,以便适应较低的径向膨胀和防止形成径向裂纹。相反,在 PHB 情况下,假如热应变是以这种形式适应的话,则片晶不需要卷曲。这不发生,而代之以观察到环形裂纹的形成(Martinez-Salazar 等,1989)。

到目前为止,详细的数据只适用于 PHB 和聚乙烯;但是,类似的效应可能发生在所有的球晶体系。假如球晶的尺寸是足够大以致于累积的热应变产生的应力可与聚合物的破坏应力相比较的话,它们变得更重要。对在球晶材料内裂纹的形成,当然还有其它可能的起因。在任何球晶体系中,局部形态的不均匀性质总是导致可以比任何热诱发应力大得多的局部应力集中。

4.3.2.3 在聚羟基丁酸中防止裂缝的形成

由于有二种类型的裂缝,径向的和圆周的,因此讨论最好是每类分开进行。径向裂缝由于主要的起因不清楚而产生较大的问题。已经注意到裂缝可以用滚压、模压或是热处理方法使其"愈合"(Barham 和 Keller,1986)。但是,一旦裂缝被愈合,强度和断裂伸长就得到改善(见表 4-1),改善不是持久的,老化过程会再次开始。至今还没有永久性解决所发现问题的办法。

但是,圆周的裂缝是不同的。在这种情况下,我们已了解裂缝的主要起因,因此,有可能改变合适的形态以减少裂缝的形成。裂纹是在球晶的冷却过程中产生的应力差引起的,在球晶内这种应力差产生负的静压力。这种压力的大小随球晶的尺寸而增加(Barham,1976)。于是,用产生足够小的球晶就可能限制热诱发应力的大小,而使它们保持在材料破坏应力之下。

· p. 200 ·

为了使 PHB 强硬,需要在高温下结晶(在状态 I 中只出现圆周裂缝)和增加足够的成核密度使球晶足够小,使内应力不足以导致裂缝的形成。于是问题可以形态关系来表示。高成核密度的获得本身是一个问题,但是,这一个可以克服的问题。给于表 4-1 中的例于说明为何在高温结晶的 PHB 样品有较小的球晶,它可以是一种强而韧的材料。

4.3.3 控制形态以改善刚度

4.3.3.1 刚度对形态的要求

长链分于本质上是各向异性的。沿链方向应力是通过共价键传递,而在链之间应力是通过较弱的相互作用如范德瓦尔斯力、氢键或是离子键传递。在任何情况下,沿链方向的刚度比它们的横向刚度要大得多。聚合物晶体的实际刚度不仅依赖于链之间相互作用的种类,而且也依赖于晶胞中链的构象。例如,具有平面锯齿状构象的如聚乙烯,沿 c-轴有更高的刚度比采取浅螺旋构象的聚合物如聚丙烯,聚丙烯中沿晶体 c-轴的应力引起分子像弹簧一样成螺旋伸长。在平面锯齿的情况下应力直接作用于共价键上。

为了得到较高的刚度需要沿链方向集中尽可能多的应力。这意味着需要链的取向,并

且认为纤维的研究将是一个用以得到理解形态对刚度影响的有用领域。鉴于纤维将在后面详细讨论(见本卷第7章,8章和13章),这里只作一些特征的简述。

简单计算显示聚合物纤维的潜在模量比普通所得到的模量要高得很多。未能得到常规的高模量纤维的原因在于纤维的形态。Takayanagi 模型(图4-37)最简单的验证提供了现成的解释。在普通用拉伸或是牵伸的聚合物生产的纤维中晶区变为取向,但片晶结构基本上仍保留。这样纤维可以看成为由刚性的晶区和柔性的非晶区串联组成。结果纤维的性能是受非晶区的性能所控制。为了得到纤维的高模量,根据这个简单模型就需要改变形态,要求非晶材料与结晶材料并联而不是串联,于是,可得出结论,高模量要求不仅链要高度取向,而且要伸直。为了生产出这样的形态已经进行了许多成功的和不成功的尝试;其中一些将在下一节关于伸直链纤维中叙述,更全面、详细的可参阅第7章和第10章。

· p.201 ·

简单的 Takayanagi 模型所固有的近似法忽略了另一种解决高模量的方法(Odell 等,1978),它不要求高度的链伸长。假如将硬的板和软的橡胶材料交替堆砌并垂直加荷的话,那末堆砌物是很硬的;如果在拉伸应力下侧面上的约束不允许橡胶材料有横向收缩的话。那末拉伸这种体系橡胶区的体积必须增加,并且施加的应力功反抗橡胶区的本体模量。由于橡胶材料例如具有高的本体模量的非晶态聚合物,这样体系的总刚度可以是很大的。于是,如果有可以生产出合适的形态,其中片晶之间的非晶区是充分地被束缚(和不含空洞),将有可能得到不需要高度链伸长的高模量材料。在聚乙烯的情况下,这样的形态已被生产。这样的形态控制工程性能的用法是结构性能关系最有用的重要例子,某些细节将在下面第4.3.3.3节中叙述。

4.3.3.2 伸直链纤维

大部分对高模量纤维的生产研究已集中在聚乙烯及其得到高度伸直链上,已经采用了二种基本的方法:或是用挤出或是用拉伸使已结晶材料的形变;和一般从溶液、从预伸直链的结晶作用。关于固态形变的工作方便地被分为二类,取决于聚合物是从熔体或是从稀溶液结晶。

从熔体结晶材料的形变得到的纤维

本节中讨论最突出的观察,因为纤维形成的全部细节已写在本卷第10章中。第一个重要的观察是当聚乙烯样品形变时,所得纤维的拉伸模量随拉伸比而增加(Cappacio 和 Ward,1974;Barham 和 Keller,1976)。可以得到的最大模量的局限来自最大可达到的拉伸比(在足够低的温度下进行拉伸以防塑性滑移,这种滑移使在拉伸过程所观察的模量很小或没有增加)。这个行为图解于图4-41中,它表示在典型实验中模量与拉伸比的关系(Barham 和 Keller,1976)。其次发现,增加聚合物的分子量可得到的最大拉伸比降低,其结果是用熔体结晶材料的形变难于生产高分子量聚合物的高模量纤维。

拉伸纤维的模量和拉伸比之间显示出简单的关系如图解于图4-41中那样。已经产生几个模型以试图解释这样的结构性能的关系(Arridge 和 Barham,1978;Gibson 等,1978;Peterlin,1979)。但是,在显示所有这些观察到的模量拉伸比行为的某些特性时它们都依赖于一些无法测定的参数,例如在"原纤"之间的"拉紧连接分子"的数目。最近,中子散射

实验揭示了拉伸纤维中更基本的关系(Sadler 和 Barham,1990a～c)。中子散射的应用使沿拉伸方向和垂直于拉伸方向上单个分子尺寸的测定成为可能。从这些数据可以计算分子拉伸比如沿拉伸方向起始与最终分子尺寸的比。已经表明了模量是分子拉伸比的唯一函数。这已被图解于图 4-42 中,图中表示用改变不同制备方法生产的聚乙烯纤维的模量与总的分子拉伸比的关系。这些结果显示分子构象和纤维力学性能之间的清晰关系。这样的信息将被用于产生新的和更好的模型来预言力学性能。

· p. 202 ·

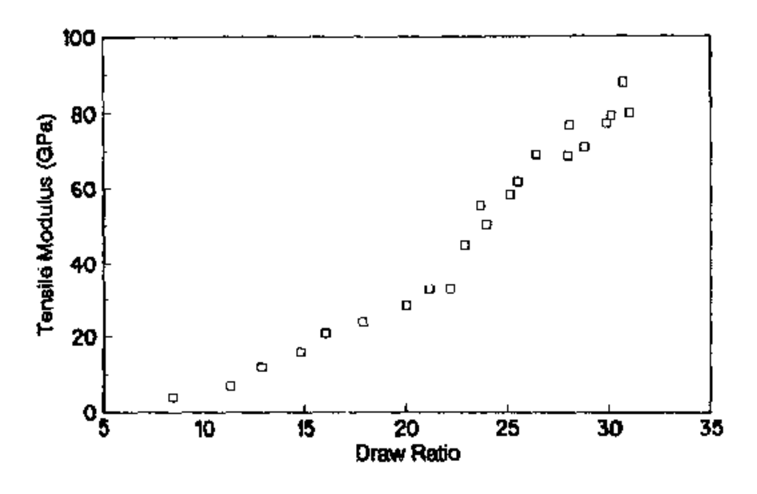


图 4-41　表示熔体结晶聚乙烯模量随拉伸比增加而增大

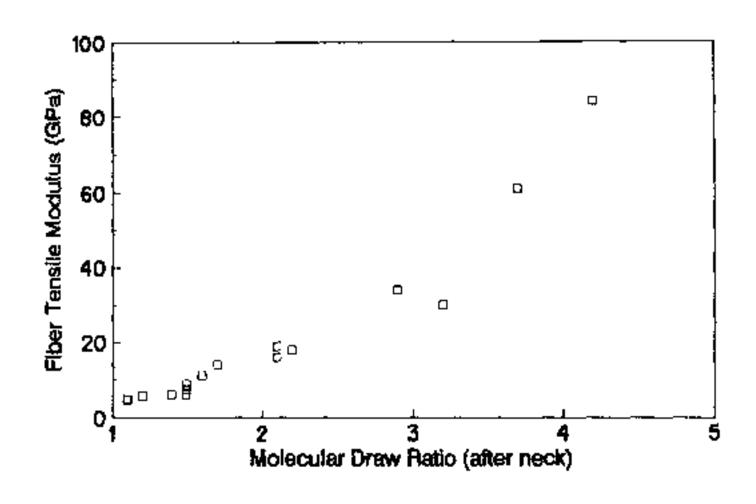


图 4-42　表示纤维的拉伸模量如何依赖于分子的伸长

凝胶纺丝纤维和串晶结构

已在文献中论述了几种不同方法允许通过溶液状态加工高分子量聚乙烯以生产具有高模量和高强度的伸直链纤维(Sato 和 Hirai,1962,Jurgeleit,1962;Zwick,1966,1967)。所有论述聚乙烯的凝胶纺丝或溶液纺丝过程都不是要求高模量或高强度。Pennings 和其合作者的工作显示,通过溶液纺丝可得到具有优良力学性能的纤维(Pennings,1966;Zwijnenburg 和 Pennings,1975;Pennings 等,1977)。后来发现在表面上的凝胶状的层以允许聚

乙烯在比通常温度高的条件下结晶促进了强力纤维的形成(Zwijnenburg 和 Pennings,1975;Zwijnenburg,1978)。随着对凝胶层重要性的认识而导致聚乙烯凝胶纺丝技术的发展(Smith 等,1979;Pennings 和 Torfs,1979;Smith 和 Lemstra,1980;Kalb 和 Pennings,1980;Barham,1982)。这些不同技术的发展和它们相应的优点已在综述中叙述,Mackley 和 Sapsford(1982)以及 Barham 和 Keller(1985)。虽然加工过程之间的细节不同,但它们都给出很相似的纤维;因此它们之间的差别似乎不是重要的。但是有一点差别是重要的;一些纤维是从分子已经伸直了的流动溶液中直接结晶,而另一些是拉伸固态中的折叠链晶体产生的。有些加工包括两者加工方式。下面很简要叙述这两种途径给出的形态特征。

• p. 203 •

当聚合物从流动溶液结晶时可得到典型的串晶形态,见图 4-43。这些晶体是由一个伸直链的结晶核心和在其上生长的折叠链片晶所组成。核心是在流动场中形成和由长的链晶体组成;推测在这些晶体的端部有些分子露出散开的长发或纤毛。这些长发后来在静态条件下冷却而形成附着生长或晶片。为了这些微纤晶体具有较高的模量,它们需要最大数量的材料包含在伸直链的核心和沿核心生长的晶体长度中。在实际中是用这种串晶最大的生长温度而得到的(Barham,1982)。

当聚合物从静态溶液结晶时它们通常形成典型的折叠链片晶。在这些晶体中单根链一般包含在只有一个片晶中并自身多次来回折叠。如果分子量很大的话,那末一条特定分子与一些其它分子的相互作用比在熔体中的要小的多。相信这个在溶液中先于结晶的低度缠结与高度链折叠结合起来,允许从溶液结晶的高分子量聚合物有很高的拉伸比。另一方面,凝胶的形成可以提供体系的力学稳定性,从而使它容易加工材料,并大规模地生产纤维。但是已表明,用不产生凝胶的很稀溶液生长的干燥了的单晶沉淀块得到最好的性能。实际上,分子量约为一亿的聚乙烯已可以得到约为 100 的拉伸比,并具有相当高的模量和强度。相反,从熔体结晶的相同聚合物只能被拉伸到约为 4 的拉伸比。

• p. 204 •

4.3.3.3 咬合的串晶体系

如上所述假如满足一定条件的话刚硬的和橡胶状片晶交替堆砌可能有高的模量(Odell 等,1978,1984;Keller 和 Odell,1978;Barham 等,1984)。特别重要的是硬片晶的表面是垂直于纤维方向和链轴处在纤维方向上。已经发现用先形成原纤核然后在增加过冷条件下在这些核上生长片晶的方法可能得

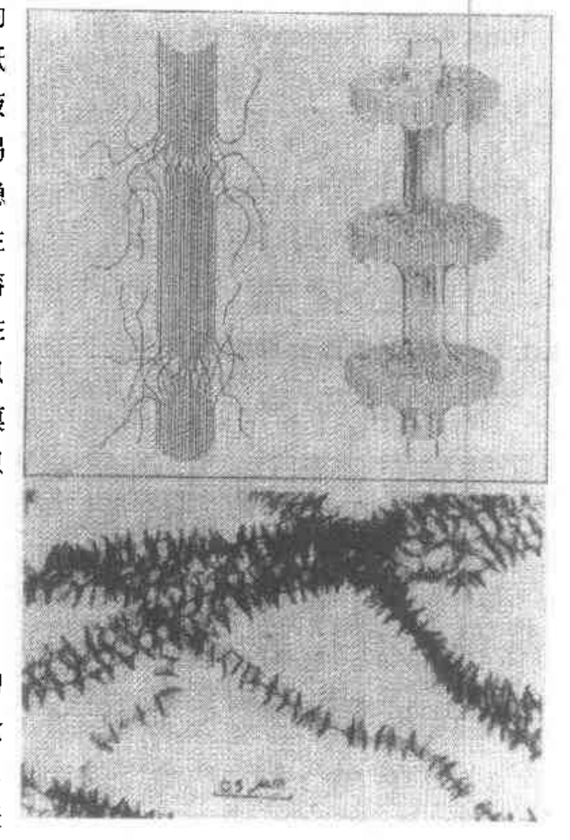


图 4-43 串晶结构:上图左边为在串晶核心中分子排列图示;上图右边为在核上附生的晶片图示;下图为一些实际的串晶的电子显微照相

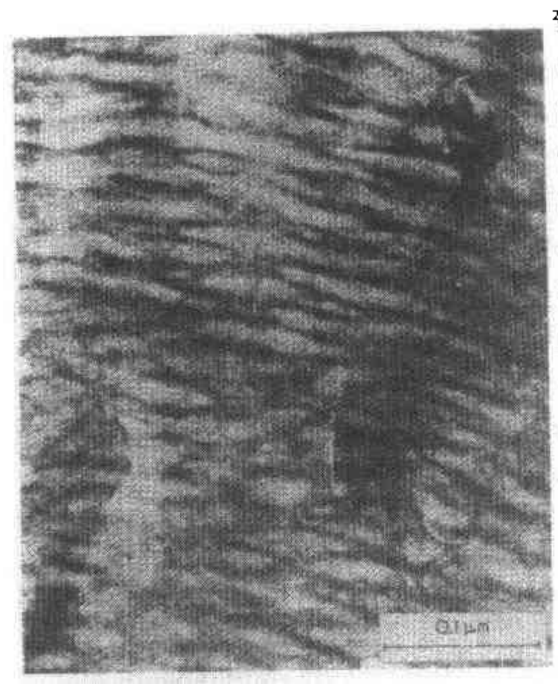


图 4-44　表示楔形串晶形态的电子显微照相［Odell 等(1978),Polymer19。感谢作者和出版者ⓒButterworth 和 Heinemann 有限公司的许可］

到这种形态。所得到的形态图解示于图 4-44 中。注意在背景中的伸直链晶核和在它们上面生长的逐渐变细的咬合的片晶。横向生长的嵌镶性质允许高度的相互贯穿而导致联结性,并有助于防止原纤化。这些材料比相同聚合物熔体拉伸纤维有相似或更好的性能。在拉伸的纤维中分子是高度伸直的(Sadler 和 Barham,1991a)。但是,在这些特殊制备的咬合材料中,分子在纤维方向实际上稍微被压缩(Sadler 和 Odell,1980)。

几种不同方法已经被用来制备具有这类形态的纤维,对这种形态的计算表示给出最好的模量和强度。这些包括从稀溶液随着"羊肉片"的熔化和再结晶制备串联晶体;含有少量高分子量聚合物(或是自然分布存在的或是故意加入的)的熔融挤出连续加工,而在喷孔的入口区形成串晶(Bashir 等,1984)。

• p. 205 •

对已形成的原纤核心来说有几点简单的要求。这些包括它们之间的最小间距。如果它们相互离的太远的话,那末在它们上面生长的片晶可能随它们的生长而开始扭曲(像球晶中的片晶那样)。如果产生任何扭曲的话,则片晶表面将不再是严格地垂直于纤维方向,并失去高模量的条件。核的间距依赖于实际的加工条件和必须仔细控制的分子量分布。根据形态理解基本的要求大大有助于设计合适的加工条件和分子量分布以生产刚性纤维。

4.3.4　控制形态以改善韧性

韧性是有很大实际意义的性能。常常产品是韧的要比强而刚硬的更重要;至今尚只有少数工作已谨慎地尝试通过控制形态来提高韧性。改善韧性一般采用改变分子量和使用添加剂。但是,在一些半结晶聚合物和共混物中有一个简单的理由将允许形态控制韧性,这有玻璃态聚合物中的橡胶增韧概念作为它的基础。叙述了一些聚乙烯共混物的相行为,说明如何可以得到类似的形态。这些则是与某些线形低密度聚乙烯(LLDPEs)中发现的形态有关。最后,将证明在某些情况下形态的控制可以导致提高韧性。

4.3.4.1　橡胶增韧的原理

玻璃态聚合物的橡胶增韧机理的讨论是在本卷第 13 章中。原则上,形态中小含量的一相很好地被分散在另一基体中可以产生一种材料,其韧性比每一相本身的韧性都好。从聚乙烯共混物得到的这种形态将在下节中叙述。

4.3.4.2 聚乙烯共混物中的相分离

线形聚乙烯(LPE)和支化聚乙烯(BPE)的共混物已显示，在熔体中和从混合熔体结晶时两者都产生相分离(Barham 等，1988；Hill 等，1991a，b；Hill 和 Barham，1992)。这种相行为的多样性有助于有目的的设计特殊形态以得到所要求的形态(见第 6 章)。

典型的 LPE-BPE 共混体系的一个综合相图示于图 4-45 中。这样的相图的确定是有些复杂的事，由于每个组成有相似的性质，因此普通技术如光散射不能用。实际上许多间接方法已被用于得到关于熔体分散状态方面的信息。这些都是依赖于这样的概念，即如果熔体足够快地被淬火的话，那末分子没有足够的时间移动，而存在于固态、结晶材料中的相形态反映了淬火之前熔体中所存在的相形态。

· p. 206 ·

关于建立在相图如图 4-45 上的这类数据的例子是由图 4-46 和 4-47 中给出的。图 4-46 是从快速淬火的共混物得到的电子显微照相。可以看成有二种不同的形态：一种有均匀一样的形态，表示它来自混合的熔体；另一种显示二种具有不同片晶厚度的不同形态，认为它是由熔体中没有混合的样品所引起的。图 4-47 为一系列不同的 LPE 含量的共混样品熔化过程的 DSC 谱图，所有样品都是从相同的熔化温度(160℃)淬火。在高 LPE 含量的样品中只有单一的吸热峰，表示只有一种晶体；在低 LPE 含量中看到二个吸热峰，表示有二种不同的晶体。而且，在所有样品中二个峰的熔化温度是相同的，表示在每种情况下二种晶体的每种组成都是一样的。当有单一吸热峰时其峰温随 LPE 含量减小而下降，表示晶体所含的 BPE 含量增加。

一些 LLDPEs 显示热行为和形态与 LPE 和 BPE 共混物从相图的二个相区结晶所显示的热行为和形态相类似。图 4-48 为显示双重形态的典型的电子显微照相；有规则带状的球晶织构的区域以及埋在另一些球晶规则性不明显和较薄片晶的区域中的较厚的片晶。此外有一些证据说明，这些材料有支化含量的双模态(bimodel)分布。因而，已认为(Debliek 和 Mathot，1988)一些 LLDPEs 在熔体中分离成二相，这将影响它们最后的结晶行为。

· p. 207 ·

4.3.4.3 相形态和韧性的控制

LLDPEs 的一个重要特征是它们的高断裂韧性。很值得去证明它们的相行为和韧性之间有直接的关系。从以上所存在的证据可以期望，如果二个晶相(一个富 LPE 和一个富 BPE)存在而且一相很好地分散在另一相中的话，那末可能导致提高断裂韧性。当然应以在相之间有很好粘结为条件，如果所含的相是富 LPE 相的话，将期望有较高强度。因此，它可通过富 BPE 基体起到降低裂纹发展的作用。

· p. 208 ·

在一系列初步的实验中已经表明了，当组成是在产生这种形态的区域内时，混有 BPE 的 LPE 淬火共混物的断裂韧性出现最大值，见图 4-49。于是显示了至少在这种情况下形态的控制可以产生高韧性。此外，它提供人们推测 LLDPEs 的韧性大概来自不规则的相分离。

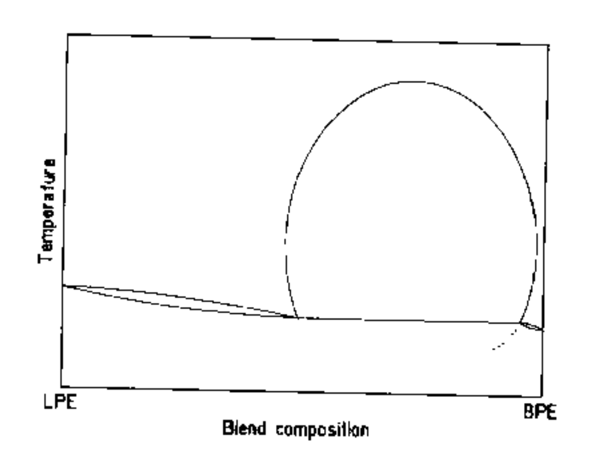
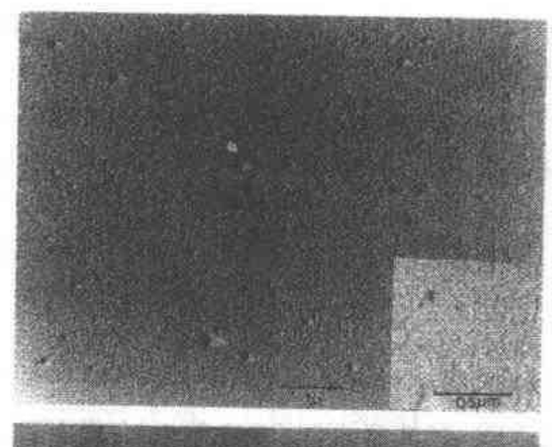


图 4-45　线型和支化聚乙烯共混物的相图



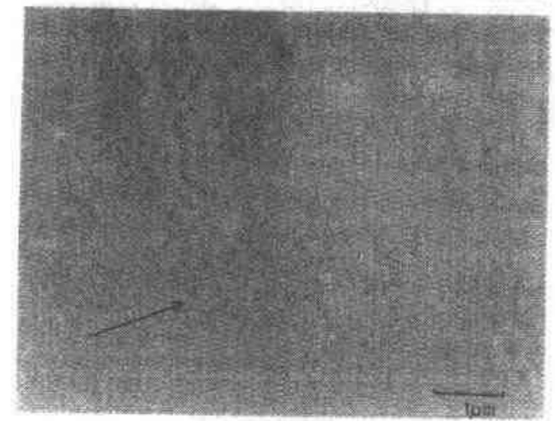


图 4-46　图解在具有 BPE 的 LPE 共混物中所看到的单一和双重形态复型的电子显微照相。上图在从 160℃淬火的含有 50%LPE 共混物中看到的单一形态。下图为含有 10%LPE 共混物中的双重形态，箭头表示典型的 LPE 富集区（Barham 等，1988）

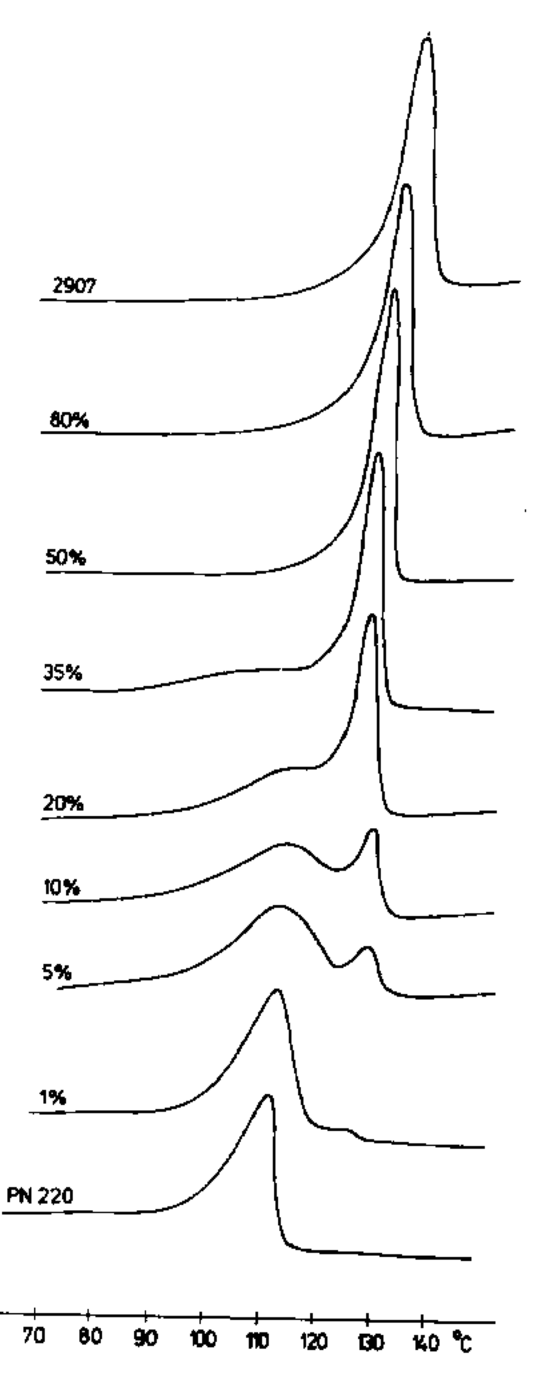


图 4-47　一组从 LPE（Sclair2907）和 BPE（CBP PN220）共混物的 DSC 谱图。所有样品都是从 160℃淬火制得（Barham 等，1988）

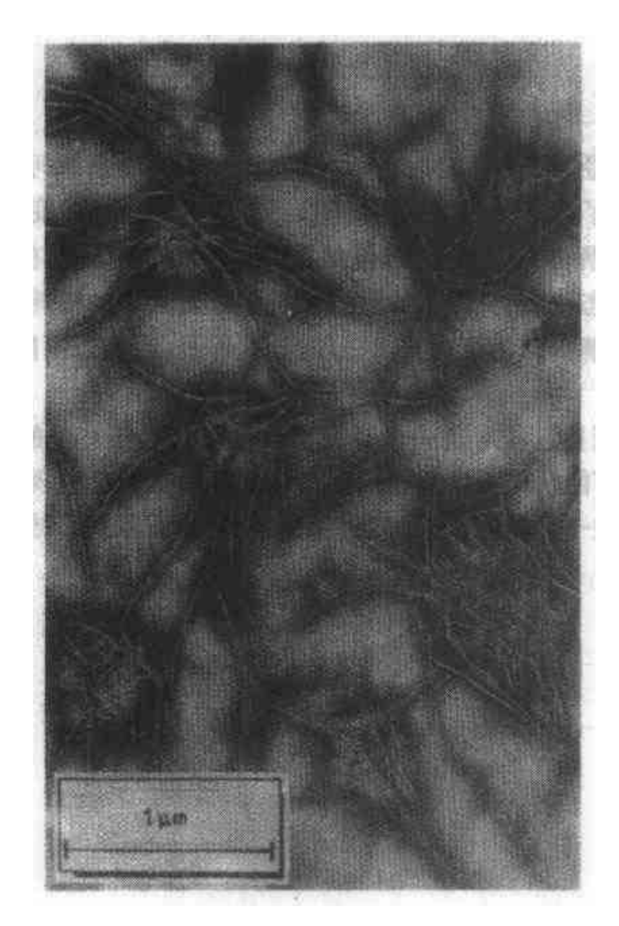


图 4-48 表示由熔体相分离产生二种不同形态的 LLDPE 样品的电子显微照相
(Deblieck 和 Mathot，1988)

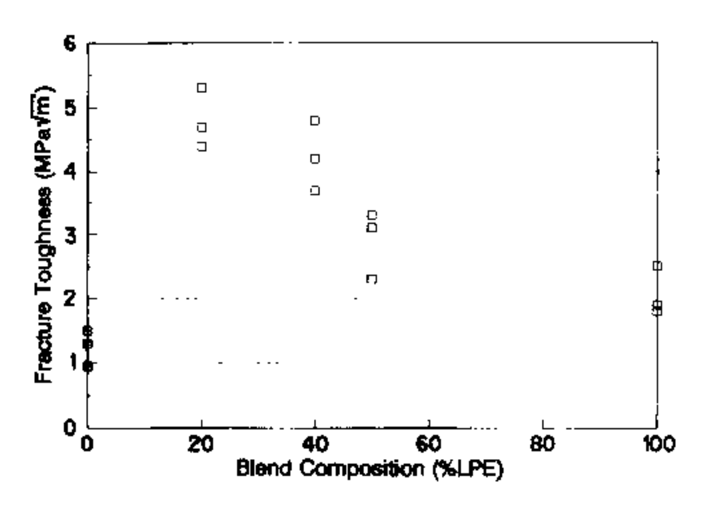


图 4-49 聚乙烯共混物的断裂韧性与其共混物组成的关系
(Hill 和 Barham，未发表的数据)

4.4 结　论

在本章中我们已经看到近 30 多年来半结晶聚合物的形态如何变得更清楚；现在对球晶材料的结构我们有了很好的模型，甚至一些更复杂的形态开始变得了解了。虽然我们可以根据分子和片晶来解释大致的形态，但是我们还不能事先预言在任何给定的条件下结晶的任一聚合物的形态；我们只限于少数已经很详细研究了的特殊情况。我们也已看到常常可以根据形态来了解半结晶聚合物的物理性能。但是，我们还不能做比一些普通所预言更多的事。

许多困难之一，而且可能对进一步研究半结晶聚合物最有益的挑战将是改变性能模型化的重点。我们将可能从根据所观察的形态来解释已知性能的现状，转为根据形态能预言性能的状况；而且进一步能够从了解聚合物的化学性质和它的结晶条件来预言形态。

4.5 参考文献

Armistead, K. A., Goldbeck-Wood, G. (1992), *Adv. Polym. Sci. 100*, to appear.

Arridge, R. G. C., Barham, P. J. (1978), *Polymer 19*, 654–658.

Arridge, R. G. C., Barham, P. J. (1982). *Adv. Polym. Sci. 46*, 67–117.

Asano, T., Dzeick-Pickuth, A., Zachmann, H. G. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1967–1973.

Ballard, D. G. H., Wignall, G. D., Schelten, J. (1976), *Eur. Polym. J. 9*, 965–996

Bank, I. M., Krimm, S. (1969), *J. Polym. Sci. A2 7*, 1785–1792.

Bank, I. M., Krimm, S. (1970), *J. Polym. Sci. B8*, 143–149.

Barham, P. J. (1976), Ph.D. Thesis, University of Bristol.

Barham, P. J. (1982), *Polymer 23*, 1112–1122.

Barham, P. J. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 3826–3834.

Barham, P. J., Keller, A. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 27–35.

Barham, P. J., Keller, A. (1977), *J. Mater. Sci. 12*, 2141–2148.

Barham, P. J., Keller, A. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 2281–2302.

Barham, P. J., Keller, A. (1986), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24*, 69–77.

Barham, P. J., Keller, A. (1989), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 27*, 1029–1042.

Barham, P. J., Chivers, R. A., Jarvis, D. A., Martinez-Salazar, J., Keller, A. (1981), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 19*, 539–547.

Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. C., Holmes, P. A. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 2781–2794.

Barham, P. J., Chivers, R. A., Keller, A., Martinez-Salazar, J., Organ, S. J. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1625–1630.

Barham, P. J., Jarvis, D. A., Keller, A. (1987), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 20*, 1733–1748.

Barham, P. J., Hill, M. J., Keller, A., Rosney, C. C. A. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 1271–1275.

Barker, P. A. (1992), Ph.D. Thesis, University of Bristol.

Bashir, Z., Odell, J. A., Keller, A. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 3713–3725.

Bashir, Z., Hill, M. J., Keller, A. (1986), *J. Mater. Sci. Lett. 5*, 876–878.

Bassett, D. C. (1981), *Principles of Polymer Morphology*. Cambridge: Cambridge University Press.

Bassett, D. C. (Ed.) (1982), in: *Developments in Crystalline Polymers*. London: Applied Science, pp. 115–194.

Bassett, D. C., Hodge, A. M. (1978 a), *Proc. Roy. Soc. A 359*, 121–132.

Bassett, D. C., Hodge, A. M. (1978 b), *Polymer 19*, 469–472.

Bassett, D. C., Olley, R. H. (1984), *Polymer 25*, 935–943.

Bassett, D. C., Turner, B. (1974 a), *Phil. Mag. 29*, 285–307.

Bassett, D. C., Turner, B. (1974 b), *Phil. Mag. 29*, 925–955.

Bassett, D. C., Block, S., Piermarini, G. J. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 4146–4150.

Bassett, D. C., Olley, R. H., Al Raheil, I. A. M. (1988), *Polymer 29*, 1745–1754.

Billmeyer, F. W. (1984), *Textbook of Polymer Science*. New York: John Wiley and Sons.

Blundell, D. J. (1987), *Polymer 28*, 2248–2251.

Cappacio, G., Ward, I. M. (1974), *Polymer 15*, 233–238.

Cebe, P., Hong, S.-D. (1986), *Polymer 27*, 1183–1192.

Cheam, T. C., Krimm, S. (1981), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19*, 423–447.

Cheng, S. Z. D., Wunderlich, B. (1986 a), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24*, 557–594.

Cheng, S. Z. D., Wunderlich, B. (1986 b), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24*, 595–617.

Cheng, S. Z. D., Cao, M.-Y., Wunderlich, B. (1986), *Macromolecules 19*, 1868–1876.

Ching, J. H., Krimm, S. (1975 a), *J. Appl. Phys. 46*, 4181–4184.

Ching, J. H., Krimm, S. (1975 b), *Macromol. 8*, 894–897

Chivers, R. A., Martinez-Salazar, J., Barham, P. J., Keller, A. (1982), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 20*, 1717–1732.

Cormia, R. L., Price, F. P., Turnbull, D. (1962), *J. Chem. Phys. 37*, 1333–1340.

Crist, B. (1973), *J. Polym. Sci. Phys. 11*, 635–661.

Crist, B., Morosoff, N. (1973), *J. Polym. Sci. Phys. 11*, 1023–1045.

Day, R. J., Robinson, M., Zakikhani, M., Young, R. J. (1987), *Polymer 28*, 1838–1840.

Debliek, R. A. C., Mathot, V. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 1275–1280.

Dettenmaier, M., Fischer, E. W., Stamm, M. (1980), *Colloid and Polym. Sci. 258*, 343–349.

DiMarzio, E. A., Guttman, C. M. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 6581–6590.

Dreyfuss, P., Keller, A. (1970), *J. Macromol. Sci. B4*, 811–835.

Elliott, A. (1969), *Infra-red Spectra and Structure of Organic Long-chain Polymers*. London: Edward Arnold.

Elsner, G., Riekel, C., Zachmann, H. G. (1985 a), *Adv. Polym. Sci. 67*, 1–58.

Elsner, G., Koch, M. H. J., Bordas, J., Zachmann, H. G. (1985 b), *Makromol. Chem. 182*, 1263–1269.

Fischer, E. W. (1969), *Koll.-Z. Z. Polym. 231*, 458–499.

Fischer, E. W., Hahn, K., Kugler, J., Struth, U., Born, R. (1984), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 22*, 1491–1513.

Frank, F. C. (1980), *Farad. Disc. Roy. Soc. Chem. 68*,

7–13.
Frank, F. C., Tosi, M. (1961), *Proc. Roy. Soc. A263*, 323–329.
Galiotis, C., Robinson, I. M., Young, R. J., Smith, B. J. E., Batchelder, D. N. (1985), *Polymer 26*, 354–357.
Gardner, K. H., Magill, H., Atkins, E. D. T. (1978), *Polymer 19*, 370–378.
Geil, P. H., Anderson, F. R., Wunderlich, B., Arakawa, T. (1964), *J. Polym. Sci. A2*, 3707–3720.
Gibson, A. G., Davies, G. R., Ward, I. M. (1978), *Polymer 19*, 683–693.
Goldbeck-Wood, G. (1991), private communication.
Gornick, F., Ross, G. S., Frolen, L. J. (1967), *J. Polym. Sci. C18*, 70–91.
Hikosaka, M. (1987), *Polymer 28*, 1257–1264.
Hikosaka, M. (1990), *Polymer 31*, 458–468.
Hikosaka, M., Rastogi, S., Keller, A., Kawabata, H. (1993), *J. Macromol. Sci.*, in press.
Hill, M. J., Barham, P. J. (1992), *Polymer 33*, 4099–4108.
Hill, M. J., Barham, P. J., Keller, A. (1991a), *Polymer 32*, 1384–1393.
Hill, M. J., Barham, P. J., Keller, A. (1991b), *Polymer 32*, 2530–2541.
Hill. M. J., Bradshaw, D. C., Chevili, R. J. (1992), *Polymer 33*, 874–876.
Hoffman, J. D. (1983), *Polymer 24*, 3–26.
Hoffman, J. D., Miller, R. L. (1988), *Macromolecules 21*, 3038–3051.
Hoffman, J. D., Miller, R. L. (1989), *Macromolecules 22*, 3038–3054.
Hoffman, J. D., Weeks, J. (1962), *J. Chem. Phys. 37*, 1723–1741.
Hoffman, J. D., Lauritzen, J. I., Passaglia, E., Ross, G. S., Frolen, L. J., Weeks, J. J. (1969), *Colloid and Polym. Sci. 231*, 564–592.
Hoffman, J. D., Frolen, L. J., Ross, G. S., Lauritzen, J. I. (1975), *J. Res. Natl. Bur. Stand. A79*, 671–699.
Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I. (1976), in: *Treatise in Solid State Chemistry*, Vol. 3: Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 497–614.
Hoffman, J. D., Guttman, C. M., DiMarzio, E. A. (1979), *Disc. Farad. Soc. 68*, 177–197.
Jing, X., Krimm, S. (1982), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 20*, 1155–1173.
Jurgeleit, W. (1962), U.S. Patent 3048465.
Kalb, B., Pennings, A. J. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 2584–2590.
Kanig, G. (1973), *Koll.-Z. Z. Polym. 251*, 782–783.
Kanig, G. (1974), *Kunststoffe 64*, 470–485.
Kanig, G. (1980), *J. Cryst. Growth 48*, 303–320.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1959), *J. Polym. Sci. 39*, 101–137.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 2409–2421.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1964a), *J. Appl. Phys. 35*, 1270–1286.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1964b), *J. Appl. Phys. 35*, 1286–1296.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1984), *Polymer 25*, 28–42.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1986), *Polymer 27*, 1463–1471.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1987a), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 25*, 229–242.
Keith, H. D., Padden, F. J. (1987b), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 25*, 2265–2273.
Keller, A. (1991), *Sir Charles Frank, An Eightieth Birthday Tribute:* Chambers, R. G., Enderby, J. E., Keller, A., Lang, A. R., Steeds, J. W. (Eds.). Bristol, U.K.: Adam Hilger, pp. 265–306.
Keller, A., Odell, J. A. (1978), *J. Polym. Sci., Polym. Symp. 63*, 155–164.
Khoury, F. (1976), in: *Treatise in Solid State Chemistry*, Vol. 3. Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum Press.
Kilian, H. G. (1969), *Koll.-Z. Z. Polym. 231*, 534–555.
Kovacs, A. J., Straupe, C. (1979), *Disc. Farad. Soc. 68*, 225–238.
Kovacs, A. J., Straupe, C. (1980), *J. Cryst. Growth 48*, 210–226.
Kovacs, A. J., Gonthier, A., Straupe, C. (1975), *J. Polym. Sci., Polym. Symp. 50*, 283–325.
Kovacs, A. J., Straupe, C., Gonthier, A. (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Symp. 59*, 31–54.
Krimm, S., Ching, J. H. (1972), *Macromol. 5*, 209–211.
Lauritzen, J. I., Hoffman, J. D. (1960), *J. Res. Natl. Bur. Stand. A64*, 73–102.
Lauritzen, J. I., Hoffman, J. D. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 4340–4352.
Legras, R., Mercier, J. P., Nield, E. (1983), *Nature 304*, 432–434.
Legras, R., Bailly, C., Daumerie, M., Dekoninck, J. M., Mercier, J. P., Nield, E., Vichy, V. (1984), *Polymer 25*, 835–844.
Legras, R., Dekoninck, J. M., Vanzieleghem, A., Mercier, J. P., Nield, E. (1986), *Polymer 27*, 109–117.
Legras, R., Leblanc, D., Daoust, D., Devaux, J., Nield, E. (1990), *Polymer 31*, 1429–1434.
Lotz, B., Wittmann, J.-C., Stocker, W., Magonov, S. N., Cantow, H.-J. (1991), *Polym. Bull. 26*, 209–214.
Mackley, M. R., Sapsford, G. S. (1982), *Developments in Oriented Polymers*, Vol. 1: Ward, I. M., (Ed.). London: Applied Science, pp. 201–224.
Mansfield, M. L. (1988), *Polymer 29*, 1755–1760.
Mansfield, M. L. (1990), *Polym. Commun. 31*, 283–285.
Martinez-Salazar, J., Barham, P. J., Keller, A. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1616–1624.
Martinez-Salazar, J., Sanchez-Cuesta, M., Barham, P. J., Keller, A. (1989), *J. Mater. Sci. Lett. 8*, 490–492.
Mauritz, K. A., Baer, E., Hopfinger, A. J. (1973), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11*, 2185–2197.
Mitomo, H., Nakazato, K., Kuriyama, I. (1978), *Polymer 19*, 1427–1432.
Odell, J. A., Grubb, D. T., Keller, A. (1978), *Polymer 19*, 617–626.
Odell, J. A., Keller, A., Miles, M. J. (1984), *Colloid and Polym. Sci. 262*, 683–690.

Organ, S. J., Barham, P. J. (1992), *J. Mater. Sci.*, in press.
Organ, S. J., Barham, P. J., Webb, A. (1991), U.K. Patent Application no. 9012975.0.
Patel, D., Bassett, D. C. (1991), paper presented at: *Polymer Physics – A Conference to Mark the Retirement of Andrew Keller*. Bristol, U.K., to be published.
Pennings, A. J. (1966), *Proceedings of International Conference on Crystal Growth:* Peiser, H. S. (Ed.). Boston: Pergamon Press, pp. 389–399.
Pennings, A. J., Torfs, J. (1979), *Colloid and Polym. Sci. 257*, 547–549.
Pennings, A. J., Lagaveen, R., Devries, R. S. (1977), *Colloid and Polym. Sci. 255*, 532–542.
Peterlin, A. (1979), in: *Ultra-High Modulus Polymers:* Ciferri, A., Ard, I. M. (Eds.). London: Applied Science, pp. 279–320.
Phillips, P. J. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53*, 549–604.
Point, J. J. (1978), *Disc. Farad. Soc. 68*, 167–176.
Point, J. J. (1979), *Macromolecules 12*, 770–775.
Point, J. J., Kovacs, A. J. (1980), *Macromolecules 13*, 399–409.
Rastogi, S., Ungar, G. (1992), *Macromolecules*, in press.
Rastogi, S., Hikosaka, M., Kawabata, H., Keller, A. (1992), *Macromolecules*, in press.
Ross, G. S., Frolen, L. J. (1975), *J. Res. Natl. Bur Stand. U.S. 79A*, 701–711.
Ruland, W. (1971), *J. Appl. Cryst. 4*, 70–73.
Ruland, W. (1977), *Colloid and Polym. Sci. 255*, 417–427.
Ruland, W. (1978), *Colloid and Polym. Sci. 256*, 932–936.
Sadler, D. M. (1984), in: *Structure of Crystalline Polymers:* Hall, I. H. (Ed.). London: Elsevier Publ., pp. 125–180.
Sadler, D. M. (1987a), *Nature 326*, 174–177.
Sadler, D. M. (1987b), *J. Chem. Phys. 87*, 1771–1784.
Sadler, D. M. (1987c), *Polymer 28*, 1440–1454.
Sadler, D. M., Barham, P. J. (1990a), *Polymer 31*, 36–42.
Sadler, D. M., Barham, P. J. (1990b), *Polymer 31*, 43–46.
Sadler, D. M., Barham, P. J. (1990c), *Polymer 31*, 46–50.
Sadler, D. M., Gilmer, G. H. (1984), *Polymer 25*, 1446–1452.
Sadler, D. M., Keller, A. (1979), *Science 203*, 263–265.
Sadler, D. M., Odell, J. A. (1980), *Polymer 21*, 479–480.
Sato, H., Hirai, T. (1962), Japanese Patent Sho 37-9765.
Sawyer, L. C., Grubb, D. T. (1987), *Polymer Microscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.
Schultz, J. M., Kinlock, D. R. (1969), *Polymer 10*, 271–278.
Smith, P., Lemstra, P. J. (1980), *J. Mater. Sci 15*, 505–514.
Smith, P., Lemstra, P. J., Kalb, B., Pennings, A. J. (1979), *Polym. Bull. 1*, 733–739.
Spells, S. J., Sadler, D. M. (1984), *Polymer 25*, 739–749.
Spells, S. J., Sadler, D. M., Keller, A. (1980), *Polymer 21*, 1121–1128.
Spells, S. J., Organ, S. J., Keller, A., Zerbi, G. (1987), *Polymer 28*, 697–704.
Sperling, L. H. (1984), *Polym. Eng. Sci. 24*, 1–21.
Stamm, M., Fischer, E. W., Dettenmaier, M., Convert, P. (1979), *Disc. Farad. Soc. 68*, 263–275.
Statton, W. O., Geil, P. H. (1960), *J. Appl. Polym. Sci. 3*, 357–361.
Strobl, G. R. (1983), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 21*, 1357–1380.
Strobl, G. R., Eckel, R. (1977), *Prog. Colloid Polym. Sci. 62*, 9–15.
Strobl, G. R., Frentzel, K. H. (1984), *Proceedings of the IXth International Conference on Raman Spectroscopy*. Tokyo, Japan, pp. 112–113.
Strobl, G. R., Schneider, M. J., Voigt-Martin, I. (1980), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18*, 1361–1381.
Toda, A. (1991a), *Polymer 32*, 771–780.
Toda, A. (1991b), Submitted to *Colloid and Polym. Sci.*
Tomka, J., MacIwain-Sinn, N. (1977), U.K. Patent no. 1 0465 046.
Turnbull, D., Cormia, R. L. (1961), *J. Chem. Phys. 34*, 820–831.
Voigt-Martin, I. G. (1985), *Adv. Polym. Sci. 67*, 195–218.
Vonk, G. (1971), *J. Appl. Crystallogr. 4*, 340–342.
Winram, M. M., Grubb, D. T., Keller, A. (1978), *J Mater. Sci. 13*, 791–796.
Wunderlich, B. (1973), *Macromolecular Physics*, Vol. 1. New York: Academic Press.
Wunderlich, B. (1976), *Macromolecular Physics*, Vol. 2. New York: Academic Press.
Wunderlich, B. (1980), *Macromolecular Physics*, Vol. 3. New York: Academic Press.
Zachmann, H. G. (1967), *Koll.-Z. Z. Polym. 216*, 180–191.
Zerbi, G. (1984), *Adv. Infrared Raman Spectroscopy*, Vol. 11, Chap. 6.
Zwick, M. M. (1966), *Amer. Chem. Soc. Polym. Preprint 7*, 814.
Zwick, M. M. (1967), *Appl. Polym. Symp. 6*, 109.
Zwijnenburg, A. (1978), Ph.D. Thesis, University of Groningen.
Zwijnenburg, A., Pennings, A. J. (1975), *Colloid and Polym. Sci. 253*, 452–461.

一般阅读资料

Arridge, R. G. C. (1975), *Mechanics of Polymers*. Oxford: Clarendon Press.
Bassett, D. C. (1980), *Principles of Polymer Morphology*. Cambridge: Cambridge University Press.
Bassett, D. C. (Ed.) (1982), *Developments in Crystalline Polymers*. London: Applied Science.

Hannay, N. B. (Ed.) (1976), *Treatise in Solid State Chemistry*, Vol. 3. New York: Plenum Press.
Phillips, P. J. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53*, 549–604.
Sawyer, L. C., Grubb, D. T. (1987), *Polymer Microscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.
Ward, I. M. (Ed.) (1982), *Developments in Oriented Polymers*. Vol. 1. London: Applied Science.
Ward, I. M. (1983), *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Chichester: Wiley.
Wunderlich, B. (1973), *Macromolecular Physics*, Vol. 1. New York: Academic Press.
Wunderlich, B. (1976), *Macromolecular Physics*, Vol. 2. New York: Academic Press.
Wunderlich, B. (1986), *Macromolecular Physics*, Vol. 3. New York: Academic Press.

5 液晶聚合物的结构

Matthias Ballauff
Polymer-Institut, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Federal Republic of Germany
(陈寿羲 译 沈静姝 校)

目录

符号与缩语表

a	近晶相中层的厚度
a_p	相关长度
A、B、C	Landau 膨胀系数
c_2	聚合物浓度
d	基体的侧向长度

符号	含义
D	用以表征单轴向列相的有序参数
$f(H,\Psi)$	分子取向的分布函数
$f(H)$	圆柱形分子的分布函数
F	自由能
$F_1(V,T)$	F 的理想气体项
H_β	磁场强度分量
I_{exp}	实验散射强度
$I_n(s)$	分子结构形状因子
K	依赖于所用辐射的常数
l_K	Kuhn 长度
L	棒的长度
$\boldsymbol{M}$	每单位质量的磁化强度
M_α	磁化强度分量
M_w	重均分子量
n	柔性间隔链段中碳原子的数目
n	伸直长度与相关长度之比
$\boldsymbol{n}$	描述成线排列局部方向的单位矢量
N	分子数目
$P_l(\cos\Theta)$	Legendre 多项式
r	聚合度
$R_\perp, R_\parallel$	向列相中垂直和平行于择优方向的回转半径
$\langle R_g^2\rangle^{1/2}$	Z 均回转半径
s	散射矢量的大小
$S^{ij}_{\alpha\beta}$	Saupe 有序张量(有序参数)
S^{uu}_{zz}	Saupe 有序张量的分量
T_{ni}	向列相到各向同性相的转变温度
T^*	次级转变温度
U	正的常数
V	体积
V_{exc}	棒的体积
x	棒的轴比 L/d
$\boldsymbol{\kappa}$	反磁化率的分子张量
σ	层状相辅助有序参数
$\chi_{\alpha\beta}$	磁化率
$\Delta\chi$	反磁化率
$\Delta\chi$	向列相的各向异性
Ψ	棒倾斜的角度

DSC　示差扫描量热法

DTA　差热分析

LC　液晶

LCP　液晶聚合物

NPL　非周期层晶粒

PAA　对-氧化偶氮甲苯醚

RIS　旋转异构态(模型)

WAXD　广角 X 射线衍射

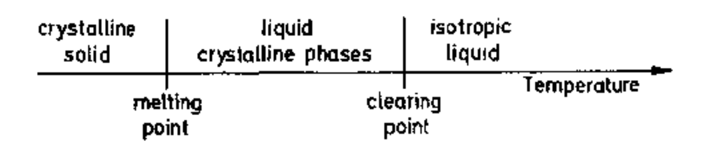
5.1 引 言

通常物质只存在三种状态:固态、液态、气态。但这个论点不是很正确的,因为一些有机材料显示出介于固体的完全三维长程有序和液体中保持短程有序之间局部有序的中间状态,这些相称为液晶。因为它们多数可以像普通液体那样流动,但显示双折射和固态的其它性质。这样的液晶物质或液晶聚合物当加热到熔点以上时不能直接转变为各向同性熔体,而是转变为保持取向的长程有序,但没有长程位置有序的状态。这种行为可以与在转变点时取向长程有序消失,但位置有序仍然存在的塑晶相比较。

在一级近似中可以区分为二类液晶物质:

(1) 热致液晶体系其转变是由于变化温度引起的;由于中介相几乎是不透明的,转变为透明的各向同性态的温度称为清亮点。

(2) 溶致液晶体系当超过某一临界浓度时溶液显示液晶行为(见图 5-1)。



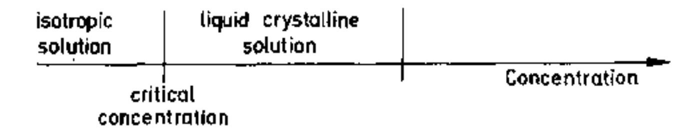


图 5-1 液晶转变次序

早已知道(Vorländer,1923)液晶相或中介相的稳定性是由于中介化合物分子的不等轴形状。如果构成的实体被拉伸即棒状的话,那末分子长轴将倾向于互相平行排列。由于热运动在中介相中得到的有序性将是不完善的。有序度的确定将在后一节中讨论。另一方面,如果分子或实体有盘状的形状,那末盘的法线将成线平行排列。图 5-2 和图 5-3 显

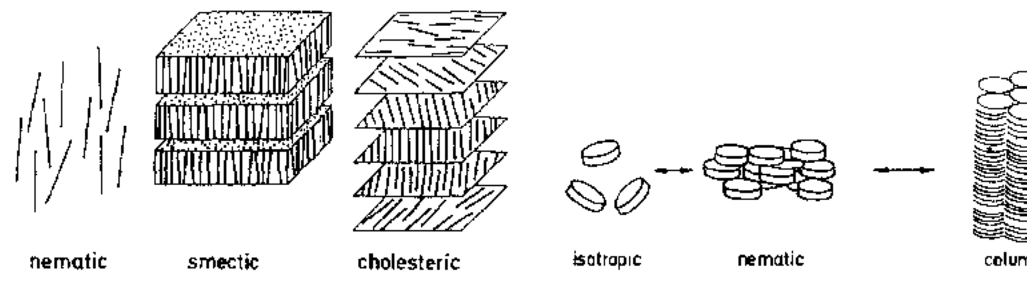


图 5-2 表示棒状液晶形成的不同相类型中分子的有序示意图

图 5-3 表示盘状液晶形成的不同相类型中分子的有序示意图

示这些体系中所产生的二类形状和有序的类型。

棒状(Calamitic)液晶(图 5-2)可以形成向列中介相或是近晶中介相(de Gennes，1975；Chandrasekhar，1977)。前者有序形式只保持取向成线排列而完全失去重心的相关性。长分子轴方向扭曲的结果而成胆甾中介相(图 5-2)。在近晶中介相中重心近似地限定于层中。有很多种类的近晶中介相，用 S_A，S_B，S_C，…，S_I 表示(Vertogen 和 de Jeu，1988；Gray 和 Goodby，1984)。它们的区别在于：1) 分子相对于层法线的择优方向取向(正交和倾斜的近晶相液晶)；2)分子的中心构造在层内。各种近晶相的详细分类和描述可在 Vertogen 和 de Jeu(1988)以及 Gray 和 Goodby(1984)所著的书中找到。

• p. 217 •

对盘状中介基元形成的盘状液晶而言，可以建立类似的分类(见图 5-3)。像棒状体系的情况那样有一种向列相只用盘的法线的取向有序表征。另一种相关性可以通过把盘子排列成柱状而得到。图 5-3 表示所得柱状相示意图(Chandrasekhar 和 Ranganath，1990)。

从以上各类中介相的讨论相当明白，分子的形状是决定液晶有序的主要因素。现在这个直观的理解已被 Vorländer 和他的学派从经典研究着手的大量实验数据所确定(Vorlander，1923)。这样，由刚性线型基元组成的棒状液晶示于图 5-4 中。

另一方面，板状或盘状结构将形成盘状中介相。图 5-5 表示三种产生典型盘状中介相的分子构造的典型例子。

在多数情况下不等轴形状可从构造直接推得。在某些如含有一部分羧酸酯的基团的情况下需要附加的结构信息以确定分子形状。解决这个问题的适宜方法将在 5.3 节中讨论。

• p. 218 •

图 5-4 和图 5-5 中所示的所有例子都属于以共价键连接在一起的实体。在溶致性液晶体系中不等轴的物体可以有许多单个分子缔结成棒状或盘状物体而得到(Rancon 和 Charvolin，1988)。

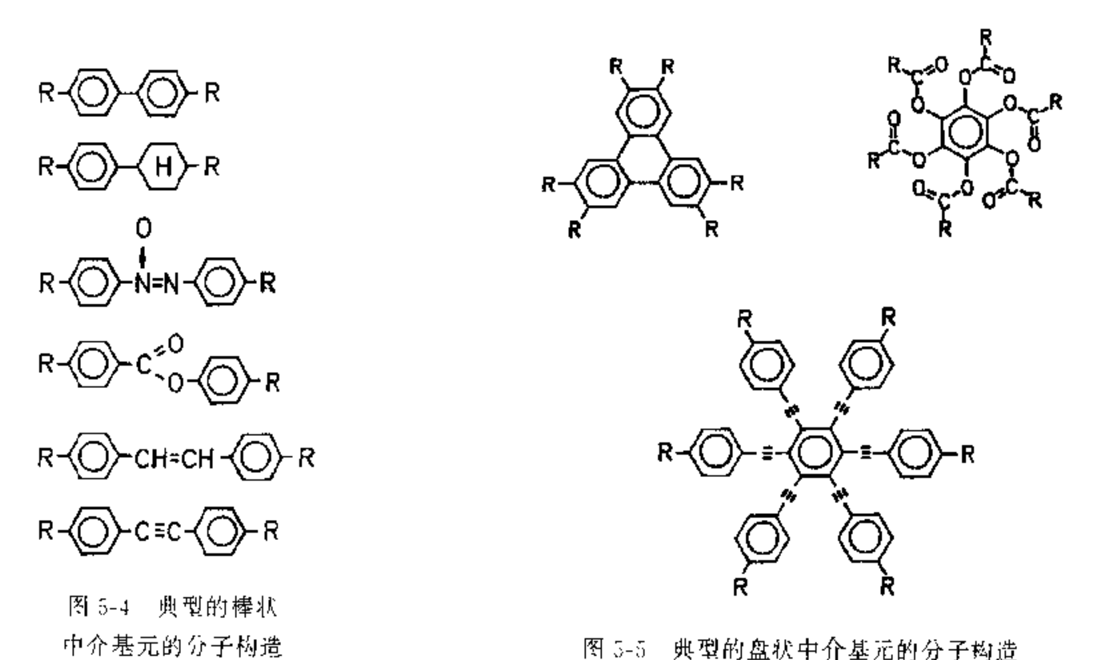


图 5-4　典型的棒状中介基元的分子构造

图 5-5　典型的盘状中介基元的分子构造

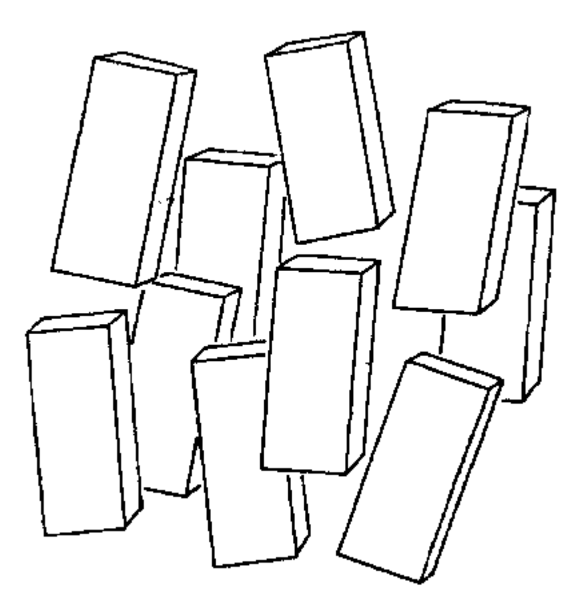


图5-6 板条状粒子的双轴向列相的形成：长分子轴与次分子轴的成线排列一起有序化

直到现在为止，关于液晶有序性主要原因的讨论已默认地假定为如棒状或盘状那样的转动物体（见图5-2和图5-3）。但是对以上真正分子形状的讨论揭示了中介相不需要表现完全的棒状形，而稍有书本的对称性就行。因此，这样物体的向列相以分子各向异性的次轴来表征，即如图5-6中所示的书本状的实体可以表现双轴的向列相。这里“书本”的平行排列导致了双轴的长程取向有序，因此称为双轴向列相（Hessel等，1987；也见Ballauff，1988）。在近晶相中这样的光学双轴性是当分子朝层的法线倾斜以及如果有各层倾斜方向的长程相关性时得到。

为了得到液晶聚合物（LCP）上面提到的棒状或盘状物体（中介单元）可以组合成大分子结构如图5-7中所示。

• p. 219 •

中介单元可以是主链的一部分而产生主链液晶聚合物或是构成侧链，后一类材料相应地称为侧链液晶聚合物。在两者情况下大分子都可以被交联而产生各自的液晶弹性体。

本章专门讨论这些材料在固态中和在各种中介相中的结构。在5.2节中我们将给出中介相转变和分子有序特征的简述。5.3节专门讨论主链液晶聚合物和5.4节讨论如图5-7中所定义的侧链液晶聚合物。

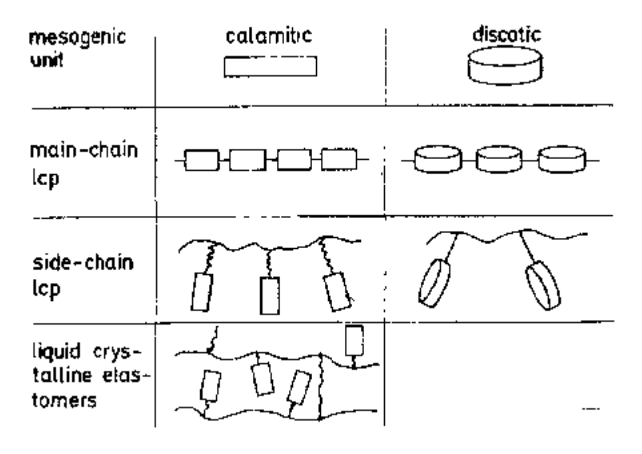


图5-7 通过在主链或侧链中介基团的不同排列的液晶聚合物种类的示意图

5.2 在聚合物中液晶有序的分类、描述和理论

5.2.1 一般特征

如上所述液晶相通常是很不透明的，由于在这些体系中产生很强的光散射。这是因为整个样品的不同取向引起折光指数显著的空间变化之故。中介相有序的存在可以用肉眼检查或将材料放在偏光显微镜正交偏振片之间观察直接推知。这样所观察的织构(见下面)是特定中介相最常见的特征，并可以用于中介相的鉴别。一本附有典型织构照片的书籍已由 Demus 和Richter(1978)编著。由一个中介相转变为另一个中介态或转变为各向同性相可以用膨胀计法和量热法研究。膨胀计法要求大量的样品，一般不适用于液晶聚合物。现代量热法如示差扫描量热法(DSC)或差热分析(DTA)只需少量材料，为研究中介态转变提供一个很好的常规工具。

图 5-8 表示 DSC 记录显示的发生在小分子液晶对，对'-二壬基偶氮苯(p，p' dinonylazobenzene)中的各种转变(Vertogen 和 De Jeu，1988)。很清楚，由这个化合物显示的转变是一级转变。不同中介相之间的转变，如近晶相到向列相转变也可能是二级转变。

• p. 220 •

DSC 分析常常不足以确定转变的等级问题，因为潜热常常很小，而且通常 DSC 记录包含很强的预转变效应(de Gennes，1975)。这里在转变点要求比热和体积变化的测定。在冷却中，由中介相到结晶态的转变常常可以被大大地过冷或完全被抑制。在较低温度下通常有一个玻璃化转变介入，并且有序被冻结而产生中介态玻璃。图 5-9 给出一个侧链液晶聚合物所记录的典型例子(Hessel 等，1987)。

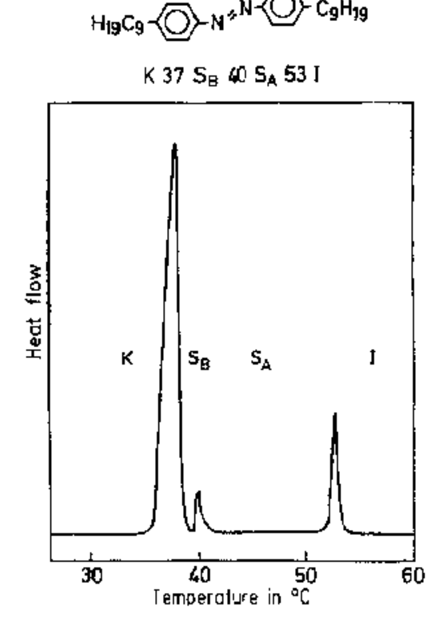


图 5-8 小分子液晶的热分析。材料首先从晶相转变为近晶 B 相，然后从近晶 B 相转变为近晶 A 相，最后转变为各向同性态。所有转变均为一级转变(Vertogen 和 de Jeu，1988)

对测定液晶聚合物有序态的一种极为重要的工具是广角 X 射线衍射(WAXD)。由于层的存在出现很强的布拉格峰将立即揭示近晶相的有序性。布拉格峰及其较高级的强度直接给出有关分子有序性的细节，而 WAXD 谱线的特征形状提供有序程度的估计(Vertogen 和 de Jeu，1988)。对没有真正的长程有序而言用这个方法可以显示近晶层中所产生的涨落。由于很多中介相可以容易地被磁场或机械流动所取向。得到的取向样品的 WAXD 分析经常取得完全接近有关分子水平上特征有序性的所有参数。从特殊的液晶聚合物所得到的例子将在 5.4 节中讨论。

电子显微术的现代技术可以给出近晶层的直接影像和它们的特征畸变(Voigt-Martin 和 Durst，1989)，当处理很小的晶粒或宏观上不能取向的材料

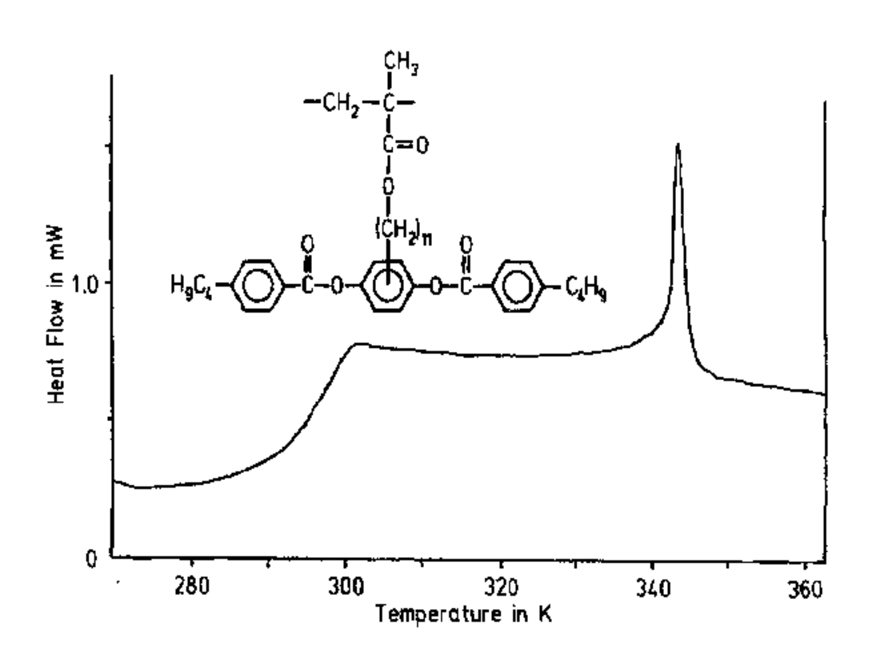
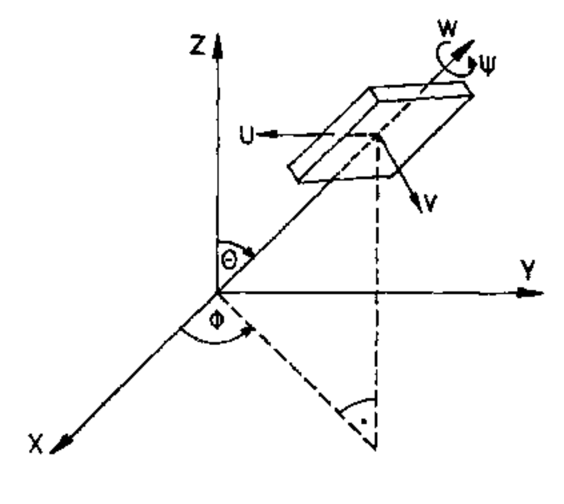


图 5-9 侧链液晶聚合物的热分析。谱图显示在低温玻璃化转变，在高温的峰属于出液晶态（双轴向列相）到各向同性液体的一级转变（Hessel 等，1987）

时、电子衍射常常是不可缺少的（Lieser，1983）。

5.2.2 分子有序的定义和测定



$$S_{ZZ}^{33}=\frac{1}{2}\langle 3\cos^2\Theta-1\rangle$$

$$D=S_{ZZ}^{11}-S_{ZZ}^{22}=\frac{3}{2}\langle \sin^2\Theta\cos 2\Psi\rangle$$

图 5-10 表征双轴向列相的二个有序参数的定义：第一个参数 $S(=S_{zz}^{ww})$ 测定与择优方向相关的长分子轴的平均取向；第二个参数 D 给出分子双轴性的测定（见正文的解释）

5.2.2.1 向列相

像在 5.1 节中所概述的那样，向列相是用分子长轴的平均取向排列来表征。成线排列的局部方向通常是用单位矢量 $\boldsymbol{n}$ 描述，称为指向矢。关于 $+\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 的状态是不能区别的，换言之，将可能得到铁电相。在实际样品中 $\boldsymbol{n}$ 的取向依赖于边界条件，例如所用的外场。在没有特殊边界的条件下 $\boldsymbol{n}$ 的方向将在空间中变化，伴随着产生不同的双折射。当用偏光显微镜观察这种样品时显示出特征的织构（见 5.2.1 节）。

· p. 221 ·

对分子有序的全部描述而言应该定义 $\boldsymbol{n}$ 的局部方向和有序度。在单轴向列相情况下，我们需要考虑三个分子固定轴 u，v，w（见图 5-10）在择优轴上的平均投影。一般情况下，选择后者方向与实验室固定坐标系统的 z 轴相同。但是，分子有序的表征不可

能用 cos Θ 的特定热平均来实现，因为这将违反了 $+\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 的等值性；即为这个原因 $\langle\cos\Theta\rangle=0$。于是，必须谨慎使用指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的整体概念。

为了恰当描述向列相中的有序，原来选择的量是一个二阶张量 S_{ab}^{ij}，Saupe 有序张量(Saupe，1964)。这个量被定义为(Saupe，1964；de Jeu，1989；de Gennes，1975)

$$S_{ab}^{ij} = \frac{1}{2}\langle 3i_a j_b - \delta_{ab}\delta_{ij}\rangle \qquad (5\text{-}1)$$

$$i,j:u,v,w;a,b:x,y,z$$

其中 i_a 代表由轴 a(x、y、z 实验室坐标系统)和 i(u,v,w，分子坐标系统)所形成角度的余弦。

对于单轴相存在的情况只有组分 S_{zz}^{uu}、S_{zz}^{vv} 和 S_{zz}^{ww} 是重要的，于是

$$S_{zz}^{uu} = \frac{1}{2}\langle 3\sin^2\Theta\cos^2\Psi - 1\rangle$$

$$S_{zz}^{vv} = \frac{1}{2}\langle 3\sin^2\Theta\sin^2\Psi - 1\rangle \qquad (5\text{-}2)$$

$$S_{zz}^{ww} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\Theta - 1\rangle$$

由于这三个量仅二个是线性独立的，临时定义为

$$D = S_{zz}^{uu} - S_{zz}^{vv} = \frac{3}{2}\langle \sin^2\Theta\cos^2\Psi\rangle \qquad (5\text{-}3)$$

也是，

$$S \equiv S_{zz}^{ww} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\Theta - 1\rangle \qquad (5\text{-}4)$$

是所谓的有序参数。

借助于这二个有序参数可以直接地估计分子的有序性，例如通过测定向列相的磁化率(见 Buka 和 de Jeu，1982)。对单轴相每单位质量的磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 如下：

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta}H_\beta \qquad (5\text{-}5)$$

· p. 222 ·

在具有沿 z 轴矢量的单轴向列相的情况下，χ 是对角线的 $\chi=\mathrm{diag}(\chi_\perp,\chi_\perp,\chi_\parallel)$。这里 $\chi_\parallel$ 为 χ 沿磁场方向的分量和 $\chi_\perp$ 为垂直于磁场方向的分量。在各向同性相中 χ 的平均值如下：

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_\parallel + 2\chi_\perp) \qquad (5\text{-}6)$$

对向列相临时用 $\Delta\chi$ 定义各向异性

$$\Delta\chi = \chi_\parallel - \chi_\perp = \frac{3}{2}(\chi_\parallel - \bar{\chi}) \qquad (5\text{-}7)$$

在分子抗磁性的情况下在极好近似中可以不考虑内场效应。因此，对 N 个分子我们得到(见 Buka 和 de Jeu，1982)

$$\Delta\chi/N = \Delta\varkappa\cdot S + \Delta\varkappa^{*}\cdot D \qquad (5\text{-}8)$$

用

$$\Delta\varkappa = \varkappa_{ww} - \frac{1}{2}(\varkappa_{uu} + \varkappa_{vv}) \qquad (5\text{-}9)$$

和

$$\Delta\varkappa^{*} = \frac{1}{2}(\varkappa_{uu} - \varkappa_{vv}) \qquad (5\text{-}10)$$

其中 $\varkappa$ 是抗磁化率的分子张量。

对多数小分子液晶而言所表示的 D 稍小些，因而(5-8)式的第二项相应地可以被忽略(Kiefer 和 Baur，1989)。但是，应用特殊的 NMR 技术 Esnault 等(1989)已能指出，在特殊情况下 D 可以是相当大的值(也见 Dries 等，1991)。

图 5-11 和图 5-12 比较典型的小分子液晶 PAA(Dries 等，1991)和典型的侧链液晶聚合物二者在低于转变温度 T_m 下(Fuhrmann 等，1992)形成的向列相所得到的 $\Delta\chi$ 的测定。可以看到在 T_m 下 $\Delta\chi$ 很强的不连续性，而从实际得到的向列相到各向同性相的转变是一级转变(见 5.1 节)。但是在聚合物液晶的情况下有一限定宽度的二相共存范围。这反映了这样的事实聚合物通常是由不同分子量分布所组成的多组分体系，而 PAA 当然是一个真正的单一组分体系。较低的温度导致 $\Delta\chi$ 增加，表明通过方程式(5-8)增加 S(和 D)。有序参数 S 对温度依赖性的理论描述将在 5.2.3 节中讨论。

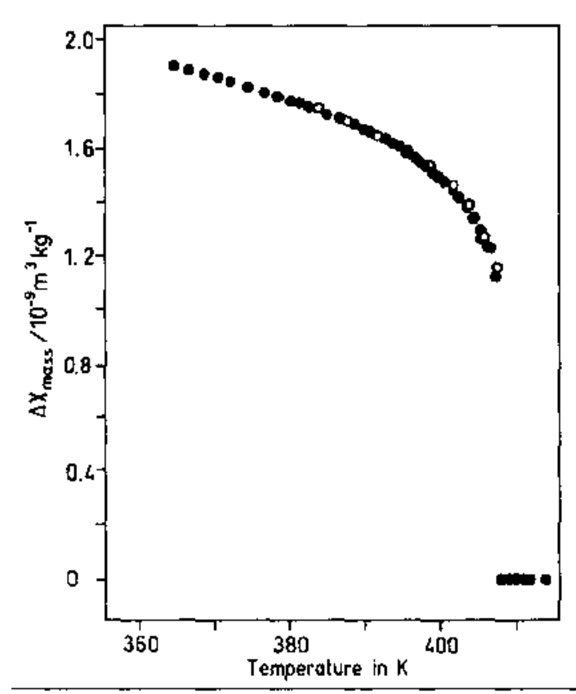


图 5-11 小分子向列相液晶 PAA 的反磁各向异性与温度的关系。在各向同性相 $\Delta\chi$ 被定义为零，在转变温度以下到向列态假定有方程式(5-8)给出一定值。实心圆：Dries 等(1991)的数据；空心圆：Buka 和 de Jeu(1982)的数据

· p. 223 ·

上述的考虑证明了，可测定的量 $\Delta\chi$[方程式(5-8)]依赖于 S 和 D。一般，分子的取向分布是用分布函数 $f(\Theta,\Psi)$来描述。对于圆柱状分子，这个函数只依赖于角度 Θ 并可以被扩展成数列为

$$f(\Theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2}(2l+1)S_l P_l(\cos\Theta) \tag{5-11}$$

式中 $P_l(\cos\Theta)$代表 Legendre 多项式。这里 l 只假定为偶数值，由于状态的相等性是指 $+\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$。因此，通过方程式(5-4)所定义的 S 是 $f(\Theta)$的二阶矩

$$S = S_2 = \langle P_2(\cos\Theta)\rangle$$
$$= \int_{-1}^{+1} P_2(\cos\Theta) f(\Theta) d(\cos\Theta) \tag{5-12}$$

较高矩 S_4，S_6 的实验测定要求实验得到由 $\langle\cos^4(\Theta)\rangle$决定的参量和较高的幂。对于小分子液晶这已通过使用特殊的拉曼技术得到(de Gennes，1975)。在液晶聚合物的情况，向列相中的有序可以用迅速冷却到低于玻璃化转变温度之下被冻结。应用 NMR 技术可以测定这些固态样品总的分布函数 $f(\Theta)$(Boeffel 和 Spiess，1989)。

在小分子液晶中有序参数 S 一般限于在冰冻点的 0.6 和在转变点的 0.35 之间(见 Kiefer 和 Baur，1989)。在液晶聚合物中 S 经常采用较高的值。在这种情况下 $f(\Theta)$的较高

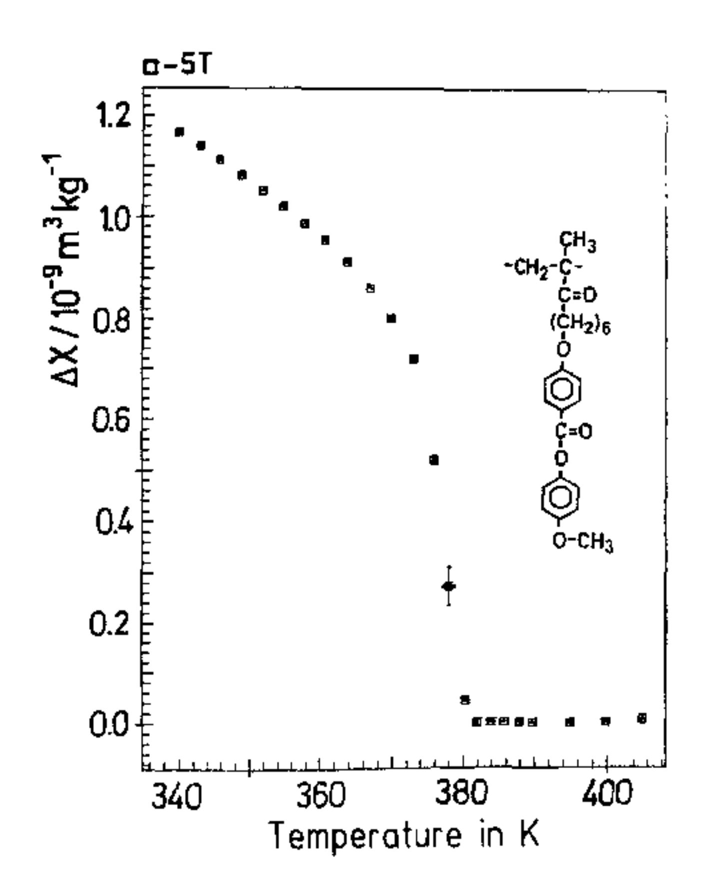


图 5-12　侧链液晶聚合物反磁各向异性 Δχ 与温度的关系(图 5-11)。在转变温度下可清楚看到急剧增高。由于材料代表多组分体系,有一确定的双相区域直到形成均匀的向列相为止(Fuhrmann 等,1992)

矩必须考虑,因为它们可以是相当大的值。这个事实反映在方程式(5-11)中数列的不良收敛(Boeffel 和 Spiess,1989)。

5.2.2.2　近晶相

• p. 224 •

近晶相与向列相的区别在于层内分子的组织(见图 5-2)。因此,它不能满足于根据 S 和 D 使成线排列定量化(见前节),还必须得到分子重心的相关程度。随后 McMillan (1971,也见 Vertogen 和 de Jeu,1988)通过一个定义如下的附加有序参数 σ 可以得到

$$\sigma = \langle \cos(2\pi z/a) P_2(\cos\Theta) \rangle \tag{5-13}$$

式中 P_2 代表二级 Legendre 多项式,Θ 为分子长轴(w 轴,见图 5-10)和与 z 轴相同的择优方向之间的角度。这个方向也是层的法线,a 是层的厚度。于是有序参数 σ 引出取向有序和位置有序之间耦合强度的测定。更详细的读者可参阅 Chandrasekhar(1977)及 Vertogen 和 de Jeu(1988)的论文。

5.2.2.3　向列相中的局部畸变

上述假定了向列相可以用与不改变整个相的择优方向有关的单一有序参数 S(当 D

被忽略)来描述。但是,在多数实际环境中这种向列相单晶体将不适于由样品表面或外场所施加的边界条件,而会有些成线排列的形变。这些畸变定义为按照图 5-13 中所定义的(见 de Gennes,1975)向列相矢量的展曲、弯曲和扭曲形变(见 5.2.2.1 节)。

结果搞清楚了,像差不多所有对液晶和液晶聚合物感兴趣的情况所发生的那样,足以引起 $\boldsymbol{n}$ 的显著变化的距离要比典型的分子尺寸大得多。因此,这些形变可以根据不考虑分子尺度的细节的连续介质理论来描述。在这种近似法中体系的有序状态是以指向矢场 $\boldsymbol{n}(r)$ 和用三个弹性常数表示图 5-3 中所定义的 $\boldsymbol{n}(r)$ 的展曲、弯曲和扭曲畸变来描述。因为很难与用矢量场从配极(apolar)的向列有序的描述相一致,完全正确的表征起因于如 5.2.2 节中所定义的特殊张量有序参数(Vertogen 和 de Jeu,1988)。但是,对多数实际的目的而言 $\boldsymbol{n}(r)$ 足以解释实验的观察。

· p. 225 ·

如果 $\boldsymbol{n}(r)$ 完全偏离样品,如由边界条件(图 5-13)控制的那样,对某一畸变类型而言,体系自由能只能是最小(Frank,1958;de Gennes,1975;Kleman,1991)。对某个中介相有序类型例如向列相或近晶 A 相有序而言这些畸变是其特征。所以,在小分子液晶中在偏光显微镜正交偏振片下观察得到的织构可以用于鉴别相应的中介相(de Gennes,1975;Chandrasekhar,1977;Demus 和 Richter,1978)。对液晶聚合物这些图像可以用特殊的装饰技术在电子显微镜下直接看到(Thomas 和 Wood,1985;Hudson 和 Thomas,1989;Hudson 等,1990)。图 5-14 表示用透射电镜观察主链液晶聚合物中典型缺陷的图像(Hudson 和 Thomas,1989)。指向矢场已被通过控制垂直于局部指向矢的小片晶的生长所装饰。这样的图像可以用于估算如图 5-13 中所定义的展曲、弯曲和扭曲变形的弹性常数的大小。实际上液晶聚合物的所有技术应用要求完全成线排列的状态,即向列相单微区。因此在外场作用下控制这种畸变的消失是有极其重要的技术意义(Lee 和 Meyer,1991;Moore 和 Stupp,1987;Fuhrmann 等,1991)。

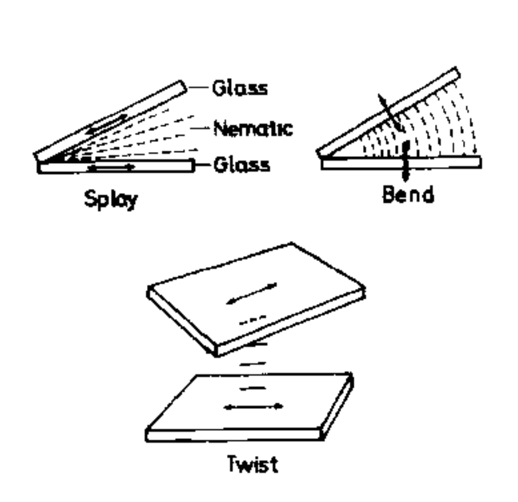


图 5-13 定义向列液晶中不同静态畸变(弹性常数)的模式(见 de Gennes,1975)

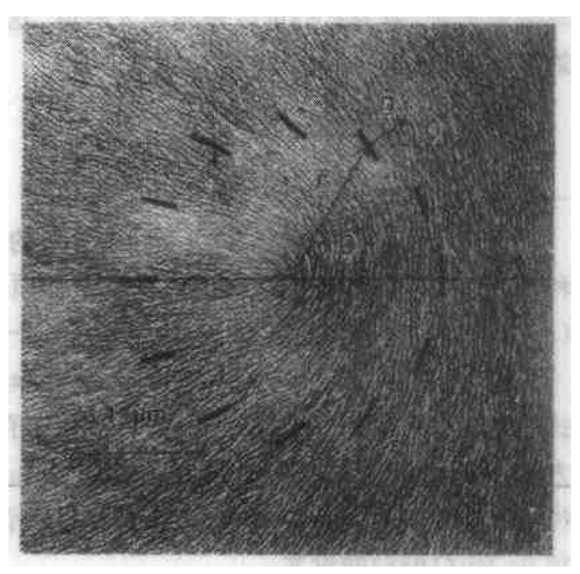


图 5-14 在液晶聚合物薄膜中向错的透射电子显微图像(Hudson 和 Thomas,1989)。利用控制垂直于指向矢小片晶的生长来装饰指向矢场

5.2.3 液晶有序的分子统计理论基础

这一节我们回到分了有序的理论叙述。因为这个问题在小分子液晶方面已经以不同的专题论文进行了讨论(de Gennes,1975;Stephen 和 Straley,1974;Vertogen 和 de Jeu,1988),这里用一个短的上要简述已足够。特别将着重于有关液晶聚合物的大分子性质产生的特性。de Gennes(1975)曾经提出向列相到各向同性相转变的唯象理论。它是基于Landau 的相转变理论(Landau 和 Lifshitz,1971)并考虑自由能以有序参数 S 的幂展开如下式子:

$$F = \frac{1}{2}AS^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 \tag{5-14}$$

这里线性 S 项的系数等于零,因为各向同性态($S=0$)是在 T_m以上的平衡态。对 $B\neq 0$ 而言,这个表达式预示不连续的一级转变。在转变温度 T_m取 $F=0$ 和 $\partial F/\partial S=0$,我们得到有序参数 $S(T_m)$:

$$S(T_n) = 2B/3C \tag{5-15}$$

如果方程式(5-14)中的较高阶项被忽略。对 $B=0$ 而言转变是连续的并在转变点 $A=0$。从这个事实很明显,对在 $S=0$ 下的最小值而言稳定的无序相要求 $A>0$。另一方面对 $T<T_m$而言有序相的稳定性($S\neq 0$)导致 $A<0$。从而(de gennes,1975):

$$A = a(T - T^*) \tag{5-16}$$

其中 T^* 是次级转变温度,a 是常数(参见在铁磁情况下的居里温度)。如果 $B>0$,那末 T^* 比 T_m小。对小分子液晶而言(T_m T^*)通常为 1K 数量级(de Gennes,1975;Vertogen 和 de Jeu,1988);而聚合物液晶已报道的值较高(Krigbaum,1982)。

• p. 226 •

原则上,对向列相而言 $B\neq 0$,因为 $+S$ 和 $-S$ 态代表完全不同的分子排列类型。在其它情况下分子多少是平行于择优轴,而 $S<0$ 是指分子垂直于择优轴的状态。因此,对向列相到各向同性相转变而言对称性要求包括 $B\neq 0$。这个论点表示这种转变是一级转变(de Gennes,1975)。

从前一节 5.2.2 已很明显在有序相中 S 可假定较高的值(0.8～0.9)。舍去方程(5-14)中的第三项,于是使这个理论变成半定量的。尽管如此,Landau-de Gennes 理论已成功的应用于描述小分子液晶中更为复杂的转变(Gramsbergen 等,1986)。ten Bosch 等已将它用于液晶聚合物和对于描述由液晶聚合物组成的网络是不可缺少的理论(Warner 等,1988)。更详细的情况读者参阅 5.3 节和 5.4 节。

前面提到的 Landau-de Gennes 理论没有考虑分子特性而完全是唯象的。另一方面,分子统计理论可以直接深入理解控制有序相稳定的因素。为了提出基本要点,我们主要讨论向列相;近晶相可用本书中所述模型的扩展来处理(见 5.2.2.2 节)。

一般,分子统计理论导出相形成的自由能:

$$F(V,T) = F_i(V,T) + k_B T\int f(\Theta)\ln[f(\Theta)]\mathrm{d}\Omega + F_1(V,T) \tag{5-17}$$

这里已假定单轴向列相是由圆柱状分子组成。因此,用分子函数 $f(\Theta)$描述完全足够的。[在平均场方法中,Θ(图 5-10)代表朝择优轴方向的角度;在 Onsager 方法中为两条棒之

间的夹角(见下面)。但是,对小的Θ值这个差别很小]。$F_i(V,T)$是F的理想气体项,第二项考虑了由于有序化熵的减小(Onsager,1949),第3项是指作为分子取向函数的棒状粒子的排斥体积。

适合于描述液晶聚合物的各种理论都可以用$F_1(V,T)$很好地讨论:在 Maier-Saupe (1958,1959,1960)方法中,$F_1(V,T)$可以表示为(de gennes,1975):

$$F_1 = -\frac{1}{2}U(V,T)\cdot S^2 \tag{5-18}$$

其中U是正的常数。在初期的 Maier-Saupe 的解释中(1958,1959,1960)假定了F_1完全是由于各向异性的范德瓦尔斯力引起。但是,从液态理论(Hansen 和 MacDonald,1986)证实了液态的结构主要是受到排斥的空间力的支配。因此,如从实验所测定的常数U包含吸引力和排斥力二者的影响。

把方程式(5-17)与(5-18)放在一起通过应用变分学(见 de gennes,1975)可以求解而得到平衡态的分布函数$f(\Theta)$。在转变点,$S(T_m)=0.44$,确实是可与小分子液晶所发现的实验值相比较。尽管它的半定量特性和难以对U作物理解释,但是 Maier-Saupe 方法已经多次被应用。由于简易它已成功地被用于处理较为复杂的体系(Wang 和 Warner,1986)。从所得到的推论中产生的是与实验数据定性一致(对这一点的进一步讨论请见 5.4 节)。

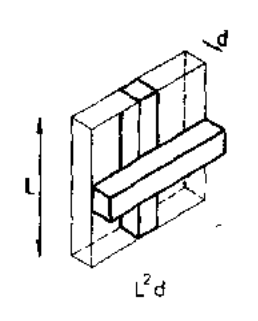
· p. 227 ·

在考虑位阻即分子之间排斥力的理论中已发现有二个广泛应用于液晶聚合物的模型:

(i) Onsager 理论(Onsager,1949;综述:Odijk,1986;Khokhlov,1991)。

(ii) Flory 晶格模型(Flory,1956;综述:Flory,1984;Ballauff,1989a;Abe 和 Ballauff,1991)。两种理论起源于这样的事实,硬棒不能互相穿透。从这个前提出发,对硬棒体系二种模型都用配分函数展开F_1(方程式(5-17))的表达式。因为这对二种方法的广泛评价是有用的,它足以描述下面模型的实质。

(i) Onsager 理论:这个模型在二阶维里近似的极限情况下讨论长细棒的体系。每根棒的排斥体积用图 5-15 所示的论点来计算:对棒的紧密堆砌$V_{exc}=d^2L$,这里L代表棒的长度,d代表基本侧面的长度(图 5-15)。在稀溶液中其二元相互作用占优势$V_{exc}=L^2d$。当由于高浓度引起的排斥体积增大时推断出的这种空间相互作用将多少有助于棒的平行排列优于无规排列。从这个论点出发,临界浓度将写成$d^2L/L^2d=d/L=1/x$,x代表棒的轴比L/d。方程式(5-17)中的自由能适当地用F_1代替(Onsager,1949;也见 Khokhlov,1991)确实发现临界体积分数与轴比成反比。对向列相所计算的有序参数为 0.8 量级。



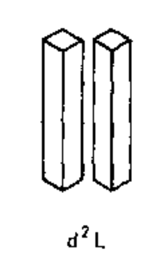


图 5-15 二根棒双向相互作用排除体积的计算:在密堆砌下每根棒排除Ld^2量级的体积;在稀溶液中排除体积为L^2d量级(见 Onsager,1949)

原则上,Onsager 方法只允许处理稀的体系,因为限于双边的相互作用。这种严重的缺点可以用引入 Parsons(1979)首先提出的"解耦联近似"得到部分补偿(Khokhlov 和 Semenov,1985)。近年来,Lee(1987)和 Colot 等发展了一种相似的方法。

(ii) Flory(1956)提出了通过借助于晶格模型避

免使用维里级数的另一种方法。图 5-16 表示这种计算的主要思想。

考虑棒与择优轴倾斜成一个角度 Ψ(虚线)。配分函数的估算依赖于将棒放进已填到一定程度的方格中的方法数目的计算。为了这个目的棒是被破裂成"亚分子",即填入晶格位置平行于图 5-16 所示的择优轴的链段。如果角 Ψ 不是太高的话,对配分函数而言这种方法给出比较好的结果。

• p.228 •

对于这种方法的优点以及问题的详细评论读者参阅最近综述(Ballauff,1989a;Abe 和 Ballauff,1991)。这里足以说明 Flory 晶格模型已被证明对描述液晶聚合物是非常有用的。特别是对处理液晶聚合物的混合物来说它是不可缺少的(Flory,1978;Ballauff,1989a,b;Orendi 和 Ballauff,1992)。后一方面将在 5.3.4 节中更详细讨论。

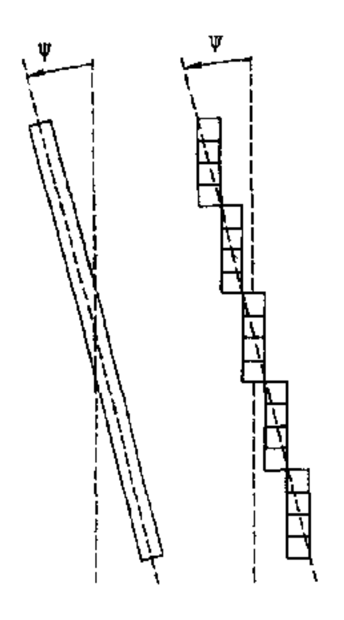


图 5-16　向列态的 Flory 晶格模型:根据晶格模型配分函数的计算。朝有序微区成 Ψ 角倾斜的棒被分裂为晶格平行于择优轴的亚分子链段(见 Flory,1956)

5.3　主链液晶聚合物

已经讨论了液晶聚合物的一般特性,现在我们回到对这些材料更专门的讨论。如在引言中概述那样,液晶聚合物可以用中介基团的连接方式来分类。这已经图解表示于图 5-7 中。本节专门讨论第一种类型,主链液晶聚合物。这里聚合物链是由棒状中介基团(图5-4)或盘状中介基团(图 5-5)所组成。下节将简要描述什么是主链液晶聚合物的分子构造。特别着重于测定分子形状的方法上。最后一节将给出与这些材料各自分子构造相比较的结构和相行为的摘要。

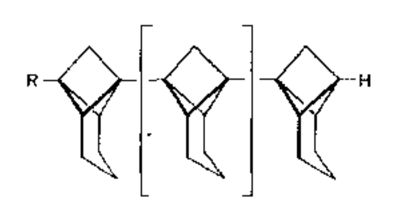


图 5-17　棒状主链液晶聚合物的例子(Ballauff,1989b)

5.3.1　主链液晶聚合物的分子构造

一般,主链液晶聚合物由棒状或盘状单体单元连接在一起成直线形所组成(图 5-7)。在许多情况下用于获得棒状形状结构的单体单元不是普通小分子体系中的单元。图 5-17 给出这样材料的二个重要例子,基于 1,2,4,5-苯四酸酐和对-苯二胺的聚亚酰胺 *1* 和聚对苯撑苯并二硫吡咯 *2*。从后者材料可以纺出高模量的纤维(Kwolek 等,1987;Northolt 和 Sikkema,1990)。重复单元的棒状形状也可以不借助于苯环结构而实现。图 5-17 表示一

个例子，其中 Poly(propellane) *3* 直线形状是受通过环脂的合适几何结构达到的(Schlüter，1988)。

• p. 229 •

除此之外，聚合物链的棒状形状可以引入螺旋超结构到柔性聚合物中得到。原则上这种构造一般发现于生物聚合物中如 DNA 黄原酸或一些多肽像聚(L-谷氨酸-γ-苄酯)之类(Uematsu 和 Uematsu，1984)。由于这些螺旋线的卷紧而得到接近理想的棒状形状。最后，甚至于如存在于病毒中的更复杂的分子结构可以产生胶体尺寸的理想圆筒状颗粒。后一种类型的熟悉例子是烟草-花叶病毒，该病毒已有长时间的研究，并用作研究分子形状对所得液晶相结构的影响的模型化合物(Fraden 等，1989 和给出的其它参考资料)。迄今为止，盘状主链液晶聚合物主要用图 5-5 所示的三苯环单元来达到。

图 5-18　根据旋转异构态模型刚性链聚合物构象的计算(Flory，1969，1974)：对羟基苯甲酸本体扭曲角度的说明

对棒状主链液晶聚合物的设计而言，最常用的一部分是图 5-18 中所示的 4-羟基苯甲酸单元。这里棒状形状很强地依赖于酯键的共平面性，即角 χ 的平均涨落必须稍小些(见图 5-18)。由于在这种单元中接近共直线的苯基，其扭转角 ϕ 和 Ψ 的变化实际上是无关紧要的。Hummel 和 Flory 忽略 χ 的涨落对羟基苯甲酸单元构象的分析，确实导致合成出来的聚(4-羟基苯甲酸酯)是伸直棒状形状的预言。但是，对分子形状更实际的估计已经考虑到导致硬度显著下降的角度 χ 涨落的影响(Jung 和 Schürmann，1989)。

前面的讨论显示，当表征主链液晶聚合物时分子形状的实验测定是最重要的项目之一。从直观的以及从理论的讨论很清楚，分子形状是决定结构和相行为的主要因素。因此，这里将给出适合于描述棒状主链液晶聚合物的形状和构象的理论模型和测定各自参数的实验方法的简要叙述。

• p. 230 •

主链液晶聚合物的构象可以根据以下的模型来描述(Brelsford 和 Krigbaum，1991)：

(i) 旋转异构态模型(RIS；Flory，1969)在这个模型中链的构象和形状是用如构象能，扭转角等分子参数来描述(见图 5-19)；

(ii) Kuhn 模型用 Kuhn 长度 l_K 的棒状链段以完全柔性的铰链连接在一起形成理想

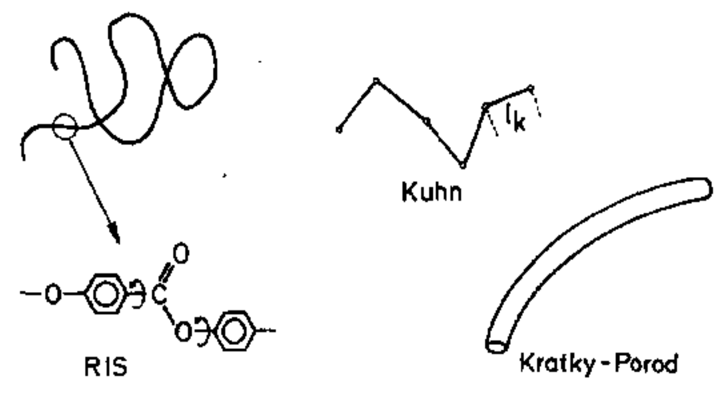


图 5-19　描述聚合物链构象的各种模型示意图

链的模型(Tsvetkov,1989);

(iii) Kratky 和 Porod 所提出的蠕虫状链模型(Tsvetkov,1989)。这里把链表示为连续弯曲的棒或蠕虫。用相关长度 a_p 来表征链的构象;对很长的链为 $2a_p=l_K$,l_K 是 Kuhn 长度。

根据 RIS 模型的描述,所需参数的实验测定在多数情况下要求包括电致和磁致双折射的偏振光散射的测定和仔细选择的低聚物偶极矩的知识。而往往这些数据不是现成的。由于这个原因我们只讨论测定溶解的大分子的相关长度的方法。下面的方法适合于这个目的(Tsvetkov,1989;Ballauff,1989b;Brelsford 和 Krigbaum,1991):

1) 散射方法(光,X 射线和中子散射);

2) 偏振光散射;

3) 电和磁双折射;

4) 流动诱发双折射;

在上述方法中散射方法的确是用最少的假设给出最多的信息。因此这里将简要叙述这些方法和给出它们的数据对链刚性估算的评价(也见本系列 2A 卷第 11 章)。被大分子溶液散射的光,X 射线或中子束的强度是作为聚合物浓度 c_2 和散射角 Θ 的函数而测定的。实验散射强度 $I_{exp}(c_2,s)$,其中 $s=(4\pi/\lambda)\sin(\Theta/2)$($\Theta$:散射角)是被外推到零浓度,然后以下面的方法作图(Kieste 和 Oberthür,1982):

$$\begin{aligned}\lim_{c_2\to 0}\frac{Kc_2}{I_{exp}(s,c_2)} &= \frac{1}{M_w I_n(s)} \\ &= \frac{1}{M_w}\left(1+\frac{\langle R_g^2\rangle}{3}s^2+\cdots\right),s\langle R_g^2\rangle^{0.5}\ll 1\end{aligned} \tag{5-19}$$

• p. 231 •

式中 M_w 是重均分子量,$\langle R_g^2\rangle^{1/2}$为 z 均回转半径,K 是常数依赖于所用的辐射源和体系,以及 $I_n(s)$是单分子的结构因子或形状因子。对 $s=0$ 函数 $I_n(s)$ 被归一为 1:$I_n(0)=1$。从以上作图的斜率得到的回转半径$\langle R_g^2\rangle^{1/2}$在小角度范围中给出分子空间尺寸的测定。如果分子量分布是已知的话,从后者的量可以计算 Kuhn 长度 l_K(Kirste 和 Oberthür,1982)。

如果不能准确知道多分散性的话,L_k 的测定成为不可靠,因为分子量分布强烈地影响这个量。正如被 Schmidt(1989)所证实的那样,这个问题可以用静态和动态光散射联合测定的优异方式所克服,其中后一种方法也产生链的流体动力学半径。由于这个量只依赖于重均聚合度,多分散性以及溶解链的刚性可以一种明确的方式推断出来。

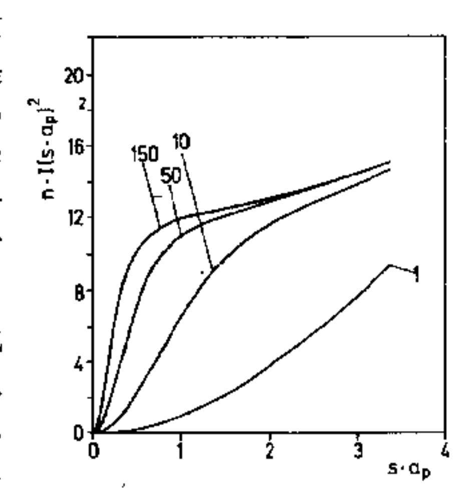


图 5-20 在 Kratky 作图中蠕虫状链的形状因子。s 是散射矢量的大小,a_p 是相关长度,是链刚性的量度。在每条曲线上的数字表示链的外观长度与相关长度之比;较小的 n 表示刚性链,较大值是柔性聚合物的特征(见 Kirste 和 Oberthür,1982)

从形状因子 $I_n(s)$可以得到更多的信息。由于在多数情况下光散射中 s 可达到的范围太小,$I_n(s)$的确定通常要求用 X 射线和中子散射来测定。

图 5-20 表示简化了的 Kratky 对刚性不同的蠕虫状链计算的 $I_n(s \cdot a_p)^2$ 对 $s \cdot a_p$ 作图(Kirste 和 Oberthür,1982)。为了更好地比较起见,已用 s 取代简化的变量 $s \cdot a_p$。出现在曲线上的参数 n 是链的总长度 L 与相关长度 a_p 之比值。因此较小的 $n=L/a_p$ 值指示较高刚性,柔性大分子是用较高的 n 值来表征。在柔性链($n=150$)的情况下首先观察到 $I_n(s \cdot a_p)$ 的急骤增加,随后出现一平坦区,而最后实际上是线性区。但是,刚性链实际上用直线表示。图 5-20 与实验形状因子比较可以得到链刚性的估价。

在这个比较中的问题是聚合物链的有限直径导致在上述 Kratky 和 Porod 蠕虫状链模型没有考虑到的附加的干扰。这个效应可以从 Kratky 作图中在较高 s 值的 $I(s \cdot a_p)^2$ 的向下弯曲部分看出。对 $I_n(s)$ 的正确解释而言,这个问题的重要性最近已被 Rawiso,Duplessix 和 Picot(1987)所证实。

• p. 232 •

以上所讨论的全部方法只允许测定单个分子在溶液中的构象。大分子在熔体或固态中形状因子的测定只能用中子散射在质子化和氘代分子的混合物中实现(Wignall,1987)。

直到现在为止,多数研究已经应用上述方法实现对棒状大分子形状的表征。有一篇综述可以在 Tsvetkov(1989)的书中找到,特别有很多关于可溶多肽的详细研究(Schmidt,1989)。相反,只有少数结果适合于羟基苯甲酸聚合物及其相关的大分子。其原因是这些材料在普通溶剂中常常只有很有限的溶解度的缘故。如上所指出的,几乎上述所有的方法都要求研究溶液中单个分子。当讨论到特殊的主链液晶聚合物时我们将再回到这个问题。据作者所知还没有合适的盘状主链聚合物的构象数据。

5.3.2 棒状(Calamitic)主链液晶聚合物

如在 5.3.1 节中所讨论的那样棒状单元放在一起成直线形时可以用于设计棒状主链液晶聚合物。在下一节中我们讨论二种已很好研究的这类聚合物作为例子:聚对苯二甲酰对苯二胺 *1*(Morgan,1977)和聚对羟基苯甲酸酯 *2*(Kricheldorf 和 Schwarz,1990 以及所给的其它文献)(图 5-21)。

聚酰胺 *1* 只能溶于强的无机酸或可破坏链之间氢键的溶剂中。聚酯 *2* 是完全不溶于任何已知的溶剂中。当纺成纤维时由于聚酰胺 *1* 的伸直链导致很高的力学强度。近年来,这类材料已引起很多工业界的兴趣(Northolt 和 Sikkema,1990)。但是,典型的棒状聚合物的低溶解度使得这些材料的加工很困难。高熔点(如果全然是的话)和不良溶解性两者是由晶体结构的溶解要求链之间许多焓接触的破坏而引起。另一方面,不管聚集状态如何,由于刚性链没有产生形状的变化而只有少量熵增加。与此相反,柔性大分子在熔体或溶液中可采取无数的构象。因此,柔性线团熔化或溶解伴随着熵的极大增加,相应地其转变温度降低。

图 5-21 在本文中所讨论的主要的棒状聚合物的重复单元

聚酰胺和聚酯如 *1* 和 *2*(图 5-21)的规则的棒状形态明显地导致高度有序的和完全结晶的固态。聚酰胺 *1* 的结构已被 Northolt(1972)和 Tadokoro(1979)所阐明。基于原子模型方法聚酰胺结构的扩展讨论已由 Rutledge 等(1990)给出。图 5-22 表示根据 Northolt 的结构在晶胞

中链的排列。二条链通过单胞，一条通过中心和另一条通过边角。相邻链之间所形成的氢键在(110)面内。

• p. 233 •

聚对羟基苯甲酸酯 2(图 5-21)长期以来一直被研究(参考 Kricheldorf 和 Schwarz,1990;和 Ballauff,1989b)。首先对聚对羟基苯甲酸酯进行系统研究的是 Economy 及其合作者(Economy 等,1976),他们也用电子衍射和 X 射线衍射方法研究结构。合成的主要改进和关于所得到聚合物分子量的表征已由 Kricheldorf 和 Schwarz(1983)进行。从后者的研究出发 Lieser(1983)在 1983 年用电子衍射法成功的测定了聚对羟基苯甲酸酯变体的单胞和相行为。根据 Lieser 的工作聚对羟基苯甲酸酯在室温下形成二种正交晶型Ⅰ和Ⅱ。两者晶型通过一级转变在 330℃下转变为假六方晶型Ⅲ。冷却到室温时再形成晶型Ⅰ和Ⅱ并含有少数结构缺陷的混合体。至于在较高温度下的其它转变，最近已由 Economy 等(1988)和 Kricheldorf 和 Schwarz(1990)所研究。根据他们的研究，后来的研究者指出，聚对羟基苯甲酸酯在 500℃以下不会熔化。高于这个温度则迅速降解并进行重组。详细的分子堆砌模型最近由 Yoon 等(1990)及 Hanna 和 Windle(1988b)提出。

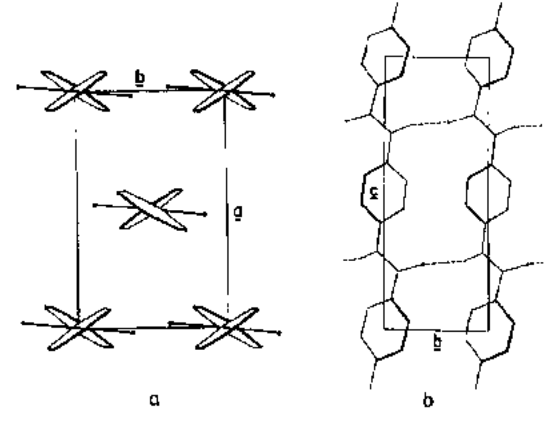


图 5-22　根据 Northolt(1974)的刚性链聚合物聚对苯二甲酰对苯二胺固态的结构

聚对羟基苯甲酸酯没有熔化过程反映这种聚合物的熔化不可能用一般的工艺得到。模压只能通过高能锻造得到。于是聚对羟基苯甲酸酯还没有找到任何工业应用。这个刚性链聚合物的典型问题在某些情况下是不可克服的，例如，聚 1,4-对苯二甲酰对苯二胺在浓硫酸中表现出足够的溶解度(见上面 Northolt 和 Sikkema,1990)。但是，很显然由如此强腐蚀性的溶剂加工导致不少技术性的问题。

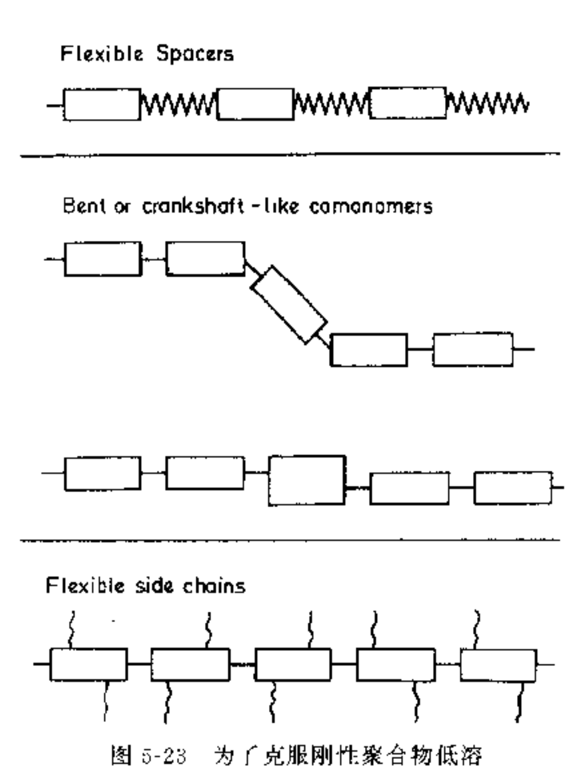


图 5-23　为了克服刚性聚合物低溶解性和高熔点的缺点而设计的构想

为了克服这种加工的困难和使熔点移到分解温度以下，液晶聚合物的结构已经进行了如下的改进(见图 5-23)：

1) 加入柔性共单体单元(柔性间隔链段)如正-亚烷基链；

2) 含弯曲单元或不同尺寸的单元，这样导致晶体结构的破坏和降低熔点；

3) 将柔性侧链挂到刚性主链上。这里侧链在形式上起了类似于降低主链之间相互作用的“限制溶剂”(bound

solvent)的作用。同样，当溶解或熔化聚合物时侧链引起熵的有效增加。

· p. 234 ·

图 5-24 表示用于实现三个构想而提出的典型的结构例子。在下节中将给出关于由各

Main-chain liquid crystal polymers

With flexible spacers

1

2

3

With bent or crankshaft-like units

4

5

6

With flexible side chains

7

8

9

10

11

图5-24　从图5-23中所描绘的设计构想推理出的主链液晶聚合物的例子。参考：1)和2)：Lenz，1985；Yoon 等，1985；3)：Blumstein 等，1985；Blustein，1985；4)：Calundann 和 Jaffe，1982；5)：Rosenau-Eichin 等，1988；6)：Matsuda，1979；Cageao 等，1990；7)：Ballauff 和 Schmidt，1987；8)：Ballauff，1989b；9)：Hermann-Schonherr 等，1986；10)：Stern 等，1991；11)：Wenzel，1987

个构想得到的材料的结构和相行为的简要评述。

5.3.2.1　在主链中带有柔性间隔链段的液晶聚合物

下面我们讨论来自图 5-23 中所示的第一种构想的液晶聚合物。这里棒状单元是通过像正-亚烷基链或乙烯氧基变体那样的柔性间隔链段连接起来。图 5-24 聚酯 1 至 3 代表这种材料的典型例子(参见 Lenz，1985；yoon 等，1985；Blumstein 等，1985；Blumstein，1985；Sirigu，1991)。这里当从固态转变为熔体或溶液时，柔性间隔链段引起熵的有效增加，因为整条链可以采取无数的构象数。于是，当转变为各向同性熔体或溶液时，聚合物有希望像柔性聚合物一样的行为。另一方面，图 5-24 的聚酯 1 至 3 会形成向列和近晶中介相。因此，这些材料当从无序态到液晶态时必须经历大的构象变化。这是由于向列相到各向同性态转变中熵的很大变化的结果。图 5-25 表示聚酯 *3* 熵变与柔性间隔链段中碳原子数 n 的关系(Blumstein，1985)。同样，在 $T=0.98T_{ni}$时有效参数 S 表现出随 n 的很强变化。

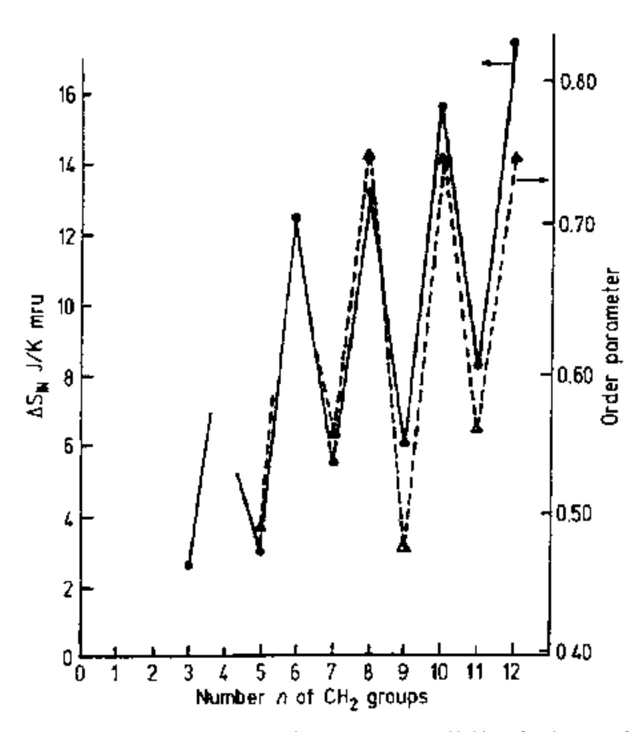


图 5-25　图 5-24 体系 3 所测定的主链上带有柔性正-烷基单元的液晶聚合物的奇偶效应。左边轴为转变熵；右边轴为有序参数(方程式(5-4))。见 Blumstein(1985)

这些数据证明柔性间隔链段不仅起了溶剂的作用，而且积极地参与有序化的过程。因而，现已证实了柔性间隔链段的性质对稳定向列态是及其重要的。如果 n 是奇数的话，只要柔性间隔链段采取全反式构象所得到的棒状实体就不是共直线。所以，为了使棒状单元沿向列相指向矢成线排列，对甲烯单元而言其奇数 n 系列比偶数系列必然引出更多反式-旁式的构型转变(Blumstein，1985)。因此，当把甲烯柔性间隔链段改为更柔性的乙烯氧基柔性间隔链段，即当从聚酯 *1* 改变为聚酯 *2* 时有急剧的 ΔH_{ni}和 ΔS_{ni}的减小(图 5-25 和 Yoon 等，1985)。

链构象的特征对有序相稳定性的影响已由 Yoon 及其合作者(Yoon 等，1985)和 Abe

及其合作者(Abe 和 Furuya,1989)加入了更定量的项。后面的作者们用氘代核磁共振波谱研究了有序参数。这些研究证明聚合物的构象特征是很类似于“双二聚体”中所发现的结果,即由二种棒状中介相单元用单一柔性间隔基团连接组成的模型低聚物(Furuya 等,1991)。

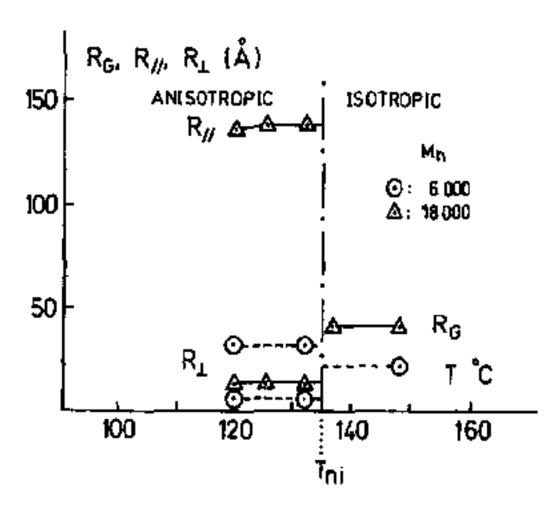


图 5-26 向列相有序性对主链上带有柔性单元的液晶聚合物的总体尺寸的影响:溶解于小分子液晶 PAA 中的聚合物 *3*(图 5-24)的回转半径的小角中子散射研究。已经在各向同性态和向列态中进行了测定。由于液晶态的取向允许回转半径平行($R_{\parallel}$)或垂直($R_{\perp}$)于择优方向的测定。依赖于分子量的差别清楚地揭示在向列相中线团沿择优方向伸长(D'Allest 等,1988)

上述讨论表示了在类型 *1*~*3*(图 5-24)的聚酯中液晶有序化同样要求构象的重新排列。因此,当从各向同性态到向列态转变时按照回转半径所代表的链的总体尺寸将增加(de Gennes,1984;ten Bosch 等,1983;Wong 和 Warner,1986)。最近由 D'Allest 等(1988)应用小角中子散射的研究的确揭示了在向列相中链沿择优方向的强烈伸长。图 5-26 作为一个例子表示平行和垂直于溶解于小分子液晶对-氧化偶氮苯甲醚(PAA)中的聚酯 3($n=10$,图 5-26)的向列指向矢的(R_g)测定值。这个作图进一步表示受向列有序影响的变化明显地随着分子量而增加。当研究熔体时发现类似的结果(D'Allest 等,1988)。这些发现清楚地表示在主链带有柔性间隔链段的液晶聚合物中取向有序和构象有序之间有很强的耦合。

• p. 237 •

迄今为止,所有讨论的体系都是带有确定序列的棒状和柔性单元链段的均聚物。Stupp 及其合作者(Moore 和 Stupp,1988;Martin 和 stupp,1988;Stupp 等,1988)从刚性的和柔性的单元制备了共聚酯,而且能够表明沿链方向的这些单元的序列对相行为有着深刻的影响。特别是,沿链方向的化学无序将导致相关长度不同的形式。Stupp 等(1988)提出了“多柔性”概念用于说明在这些体系中所发现的宽的向列相-各向同性相两相共存范围的观察。Fredrickson 和 Leibler(1990)根据 Landau 理论分析了这种链的化学无序与向列有序的耦合。从这个理论推断出来的结论证实了 Stupp 等(1988)所发展的分析。于是由这些考虑得出结论,在这些共聚物的向列相到各向同性相的转变温度下所观察的两相区不能只用分子量的不均一性来解释,而主要地必须追溯到这些体系中的多柔性。

5.3.2.2 带有弯曲或曲轴状共单体的液晶聚合物

刚性链大分子用于制造高强度纤维引起强烈的工业兴趣,已经从容易得到的全芳香的羟基碳酸和双酚类合成了和专利化了大量的共聚酯和共聚酰胺。图 5-24 表示三种特殊的例子结构 4~6 用于说明这些聚合物的主要特性。

这里所示的第一种是由 2-羟基 6-萘甲酸和 4-羟基苯甲酸单元组成的共聚酯 *4*(“Vectra”,Hoechst-Celanese,Calundann 和 Jaffe,1982)。这是结晶受到不同尺寸的共单体单元

破坏而导致沿聚合物链产生曲轴状结构的一个例子。第二个由 3-和 4-羟基苯甲酸合成的体系 5 是由近似相同尺寸的线形的和弯曲的单元串联组成(Schwarz, 1981; Rosenau-Eichin 等, 1988)。这种共聚酯特别适合于结构研究。因为聚(4-羟基苯甲酸酯)的相行为是已知的。第三个例子,共聚酯 *6*(Ozawa 等, 1953; Matsuda, 1979)可以呈现伸直构象或是线团状态。这是由于二胺基二苯醚的 3,4′-连接,其中醚键的 60°弯曲可以被间位键合再弄直。于是可以直接研究分子间的相互作用对链构象的影响。

当讨论这些体系时一个重要的问题就是单体沿链方向的分布。因为由间位和对位羟基苯甲酸得到的共聚物 *5* 在氯仿中显示出足够的溶解度,高达 40%含量的线形的对位组成在溶液中用 ^{13}C-NMR 谱法可以得到序列分析(Krichetdorf 和 Schwarz, 1983; Rosenau-Eichin等, 1988)。这表示单体单元沿链方向的分布是无规的。在不可溶产物的情况下序列分析可以在特殊情况下用固体取向样品的广角 X 射线衍射方法得到。这种分析方法已被 Blackwell 及其合作者(Biswis 和 Blackwell, 1987)和 Bonart 及其合作者(Bonart, 1987; Bonart 等, 1988)证明是有效的,并且已应用于一些共聚物体系。在这种处理中具有足够取向样品的子午线反射强度是与明确模拟偏离单体单元的无规序列的模型计算结果相比较。用这种方法已表明聚合物 *4*(图 5-24)是一种统计上的共聚物(Biswas 和 Blackwell, 1987)。具有 3,4′-连接的共聚酰胺 *6* 的类似分析揭示的,不仅是单体单元的统计序列,而且也是在取向固态中的伸直构象(Cageao 等, 1990)。这个结果证实,在有序体系中链的很强空间相互作用,引起这些柔性链的伸直,即当从溶液到固态时相关长度的显著增大(San 等, 1991)。

• p. 238 •

另一点有意义的是,这些共聚酯和共聚酰胺的结晶度以及由弯曲或曲轴状共单体强加于线型组分的晶格上的畸变种类。原则上,这是提出棒状无规共聚物的结晶问题。这个问题通过共聚物 *4* 的一些研究已由 Windle 及其合作者完成,并且提出了"非周期层状晶粒"(NPL)的概念(Windle 等, 1985)。

这里小晶粒的形成是用具有相同序列的链的一部分放在一起所模型化(见图 5-27)。于是在这个模型中可以通过具有相同形状链的部分侧向并列而得到半结晶性。发现给定的相同单元的固定序列的概率随着序列长度而急剧减小。所以,这些 NPC 晶粒只有很有限的尺寸。这些观点已经由 Windle 及其合作者进一步发展(Hanna 和 Windle, 1988a)。与电子显微术所得到的结果比较暗示确实存在这些有序区域(Hanna 等, 1992)。共聚酯 *5*(图 5-24)的高结晶性可以解释为没有 NPL 概念,因为用 X 射线衍射和电子衍射的研究表示聚(4-羟基苯甲酸酯)的变体含有适量的弯曲的间位单元(Rosenau-Eichin 等, 1988)。特别是这些材料的电子衍射研究可以补充有关缺陷种类方面的详细信息。

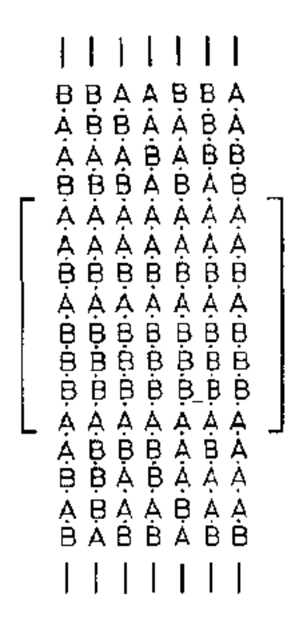


图 5-27　以形成"非周期层状晶粒"(NPL)的刚性链无规共聚物的结晶过程的图解;有序区是通过具有同样单体单元链段的侧向并排形成(Windle 等, 1985)

• p. 239 •

已经讨论了在室温下材料的相行为,问题是共单体单元

的干扰如何影响升高温度下的相行为。共聚酯5的研究(Rosenau-Eichin 等,1988)已经表示,具有高线形单元含量的共聚酯5的相行为可以与聚(4-羟基苯甲酸酯)的相行为相比较:在升高温度下晶型Ⅰ和Ⅱ转变为可用电子衍射表示的晶型Ⅲ。冷却到室温时又产生如在均聚物中所观察到的晶型Ⅰ和Ⅱ的混合体。但是,迅速冷却时如果受到间位单元足够强干扰的话(≥30%),允许过冷相Ⅲ降到室温。这些实验提示,用合适选择线形和非线形单元的比例,可以在很广的范围内调节固态中有序程度。这对可能的应用是有意义的,因为相行为和力学性能是与这些材料的结晶性紧密相关。

5.3.2.3 由带有柔性侧链的刚性棒状聚合物组成的液晶聚合物

为了改进溶解性和降低熔点图5-23中所描绘的第三种构想是将柔性侧链连接到主链上而得到。与前述完全保持棒状结构的主链构想(图5-23)相反。当熔化或溶解时,这些侧链可以像柔性线团那样采取无数的构象数。在第一近似中这些侧链起了像固定在主链上的"溶剂"的作用。用改变加在重复单元上的侧链的数量和长度可以连续地改变"弯曲溶剂"(bend solvent)的数量(Ballauff,1986b)。尽管主链的高硬度,但这些梳状聚合物的大多数在有机溶剂中表现足够的溶解度。

Lenz及其合作者在1983年已经介绍了这类基于刚性链聚酯的第一种梳状聚合物(Majnusz 等,1983)。它是一种基于对苯二酸和2-正烷基对苯二酚的聚酯。根据上面的观点其熔点随着侧链长度的增加而不断降低。这就有可能在方便又容易达到的温度范围内观察液晶相。同时也研究了一些梳状聚合物(图5-24)体系7~11(Ballauff,1989b)。曾经报道了在所有情况下溶解度极大增加以及熔点明显下降。从这些体系得到的最重要的结果将在下面用聚酯7(图5-24)进行讨论。

从在室温下所测的广角X射线图像(图5-28)很明显看出,聚酯7显示很高的结晶

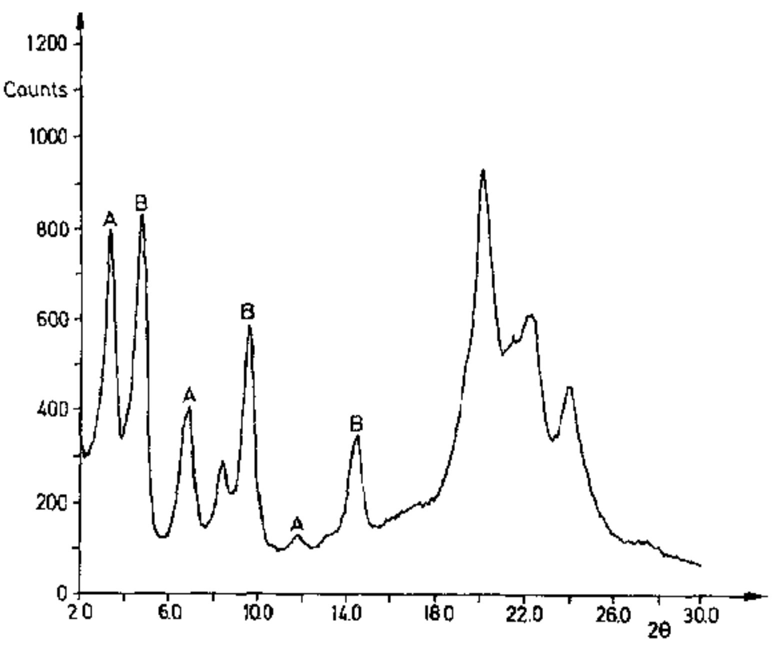


图5-28 带有柔性正烷基侧链的刚性链聚酯的广角X射线衍射图:在小角区的强布拉格峰表示称为A和B的二个层状结果的存在(Ballauff 和 Schmidt,1987)

度。

因此，在小角区域用 A 和 B 标记的衍射图中很强的布拉格反射跟它们的较高有序一起表示存在二种称为 A 和 B 的层状变体。图 5-29 显示 A 和 B 的层间距对侧链中碳原子数目的作图(Ballauff 和 Schmidt，1987)。线性关系证明，侧链的长度决定固态中的堆砌。对两者变体而言其截距在误差范围内是相同。其值大致与主链的直径相等；只是曲线的斜率不同而已。

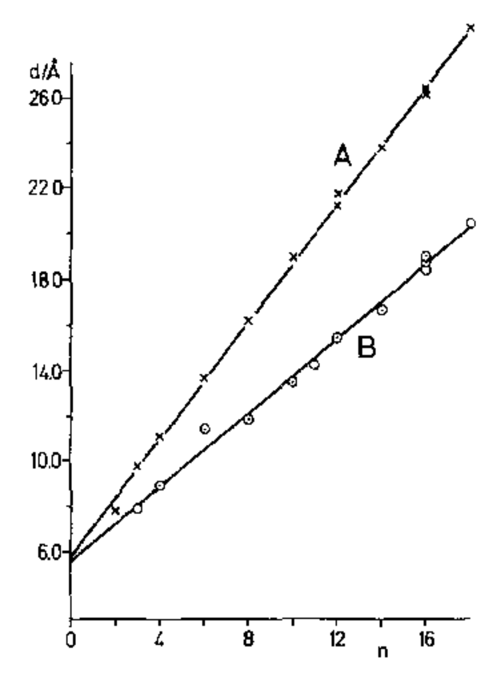


图 5-29 用广角 X 射线衍射(图 5-28)的层间距对侧链长度的依赖性。线性关系表示侧链决定层的宽度产生图 5-30 所显示的模型(ballauff 和 Schmidt，1987)

• p. 240 •

对收集在图 5-24 中的体系 7～11 的大多数而言，有三个一级相变：开始在低温随温度升高引起侧链堆砌无序的增加，它与正烷烃由结晶转变为转动体相的转变类似(Wenzel 等，1987)。温度进一步升高产生中介相，最后液晶有序消失和各向同性熔体形成。在聚酯 7(图 5-24)情况下较短的侧链($2\leqslant n\leqslant 6$)可观察到向列中介相。如果侧链足够长($n\geqslant 8$)已经存在于固态的变体 A(图 5-28)也稳定地保持在液晶相中。这从在中介相的衍射谱图中有很强的布拉格反射和它们的较高有序性可以很明显看出(Ballauff 和 Schmidt，1987)。

• p. 241 •

图 5-30 显示这种堆砌模型的改进形式，考虑了聚酯 7 的主链之间可能的最小值和所测密度(Adam 和 Spiess，1990)。只要重复单元的两个苯环用侧链取代，如聚酰胺 8 那样，则层间距和分子(假定侧链完全伸直构象)的横幅度基本上一致。对聚酯 9(图 5-24)已经由 Hermann-Schönherr 等(1986)提出一个类似的模型。

当然图 5-30 所描绘的模型是理想的，因为侧链的堆砌将表现出缺陷数目随升高温度而增加。聚亚酰胺 11 所得到的 X 射线测定已表示了在这个过程中存在有意义明确的中间阶段(Wenzel 等，1987)。

5.3.3 盘状液晶聚合物

上一节已经讨论了由棒状实体组成的主链液晶聚合物。同样可以通过盘状单元获得液晶相(见图 5-5)。这一节是讨论主链液晶聚合物以及由这种构造原则得到的带有侧链的液晶聚合物。

图 5-31 表示这些材料的两种典型结构[a)：Wenz，1985；b)：Kreuder 和 Ringsdorf，1983；Hüser 和 Spiess，1988]。二者都是基于已在 5.1 节中讨论的苯并菲单元(见图 5-5)。图 5-31 的聚合物(b)已是近年研究结构的对象(Hermann-Schönherr 等，1986；Hüser 和 Spiess，1988；Hüser 等，1989；Hsu 等，1990)。结果可以简介如下：直到现在为止，所有被研

究的盘状主链液晶聚合物都形成柱状相(图 5-3 和分别的讨论)。分子排列的图解示于图 5-32 中(Hermann-Schönherr 等,1986)。

• p. 242 •

这里连接成柱的主链是由苯并菲单元所组成。但还没有关于主链可以折回入同一柱中的有用信息(Wenz,1985)。在聚合物 b)的场合 Hermann-Schönherr 等(1985)曾指出,在一个柱内盘与盘之间有很确定的距离。

另一有趣之处是这些材料受外场或拉伸诱导的取向。Hüser 等(1989)证实了对基于苯并菲单元的特殊体系来说,盘状主链和侧链液晶聚合物之间的差别很有趣。前者拉伸导致盘平行于拉伸方向排列(见图5-33)。相反,如果盘的部分作为侧链连接的话(见5.4

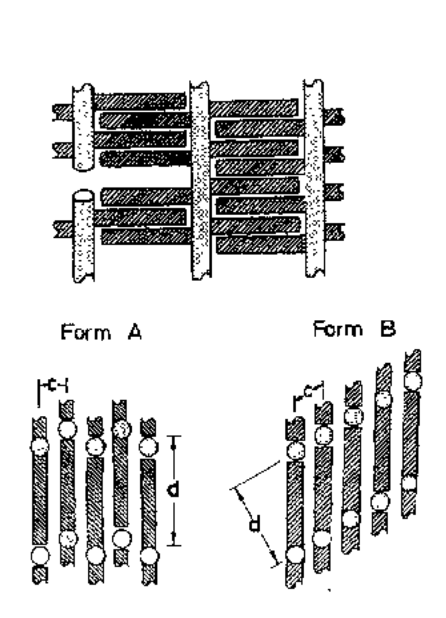


图 5-30 如从图 5-28 和 5-29 中所显示的结果推断出的带有柔性烷基侧链的刚性链聚合物的分子堆砌模型

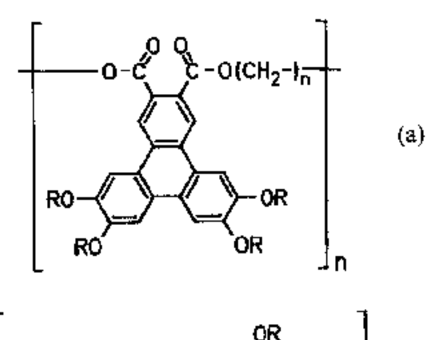


图 5-31 在本文中所讨论的典型盘状液晶的结构:a):Wenz,1985;b):Kreuder 和 Ringsdorf,1983;Huser 和 Spiess,1988

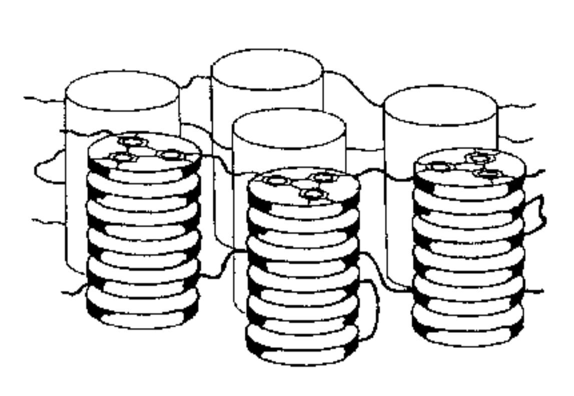


图 5-32 由广角 X 射线衍射推导出的盘状主链液晶聚合物的分子排列示意图(Hermann-Schönherr 等,1986)

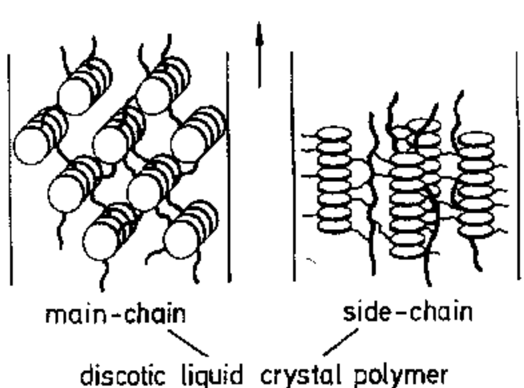


图 5-33 依据拉伸取向的不同有序的盘状主链和侧链液晶聚合物(Hüser 等,1989)

节)，由于拉伸而得到垂直的排列。

由于苯基倾向于平行磁场成线排列，而指向矢 **n** 是垂直于磁场。所得到的结构描绘于图 5-34 中。

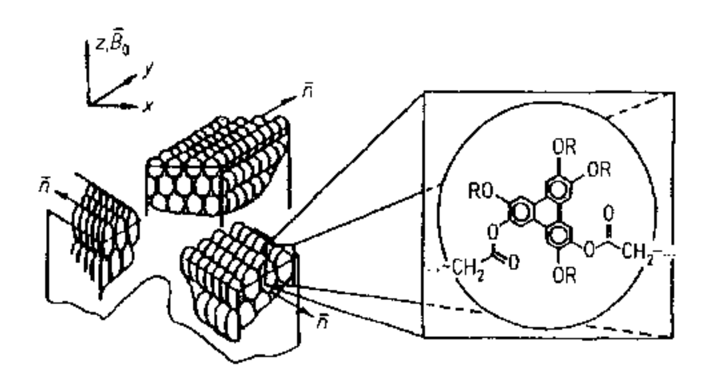


图 5-34　在磁场中盘状主链液晶聚合物的成线排列。由盘倾向于磁场平行成线所得的排列(Hüser 和 Spiess，1988)

最近进一步用 X 射线和 D-NMR 测定研究已补充了这个模型。于是证实了盘状液晶聚合物可以很容易被加工产生不同取向的液晶态，并且可以被冷却至室温而保持下来。所以，这些材料在可能应用的光学装置中无疑是重要的候选者。

盘状相的稳定性取决于盘与盘之间的空间相互作用，也取决于它们的引力相互作用。如 Ringsdorf 等(1989)和 Bengs 等(1991)所指出的那样，盘状相存在的温度范围可以用加入强的电子受体如 2,4,7-三硝基芴酮(2,4,7-trinitrofluorenon)而大大地提高。在某些情况下当加入电子受体时液晶相才是稳定的，即有一种液晶相的诱导。对此明确的解释是富电子的盘子与受体之间的放电传递相互作用，这种相互作用减少体系中的自由体积和中介相单元之间的距离，从而有利于有序化。

· p. 243 ·

5.3.4　含有液晶聚合物的聚合物共混物

聚合物共混物代表一类应用于多种目的的极为重要的材料(见第 6 章)。直到现在为止，实际上在工业上应用的所有共混物都是由柔性的组分所组成。近年来已有很多工作由刚性链聚合物和柔性大分子制成的共混物(Ballauff，1990 和所引的其它文献)。这些"分子复合材料"来源于极其成功的纤维增强塑料树脂的概念。例如，碳纤维是被埋入环氧树脂中。这些复合材料已被广泛地应用于航空工业。但是，遇到的问题是基体和树脂的有限粘结。如果纤维具有分子的尺寸，即如用棒状聚合物作为增强剂，这个困难就不存在。于是得到的分子复合材料将显示出与普通复合材料一样的优良性能，即在纤维方向上的高模量和高强度，而不受两相体系如基体粘结等问题的困扰(Hwang 等，1989；Takayanagi，1983；第 13 章)。

已进行了一些实验以达到这个极有意义的目的。目前在所有详细研究的情况下每当液晶相形成时，柔性和刚性组成之间总是有很大的不相容性(Flory，1978，另外参阅 Ballauff，1990)。这种"熵不相容性"与一般的聚合物的焓驱动反混合一起，认为实际上不可能制备出稳定的，可加工的分子复合物。

作为有序相形成时很强反混合的一个例子，图 5-35 显示用 Flory 晶格模型计算的在普通溶剂中棒状和线团聚合物混合的三相的相图(Flory，1978)。代表有序相组分的点几乎精确地落在相图中棒状聚合物和溶剂的连线上，这意味着以线团形式进入有序相的数量几乎可以忽略。因而，这些体系加工为(热力学上不稳定)分子复合物需要非常稀的溶液。

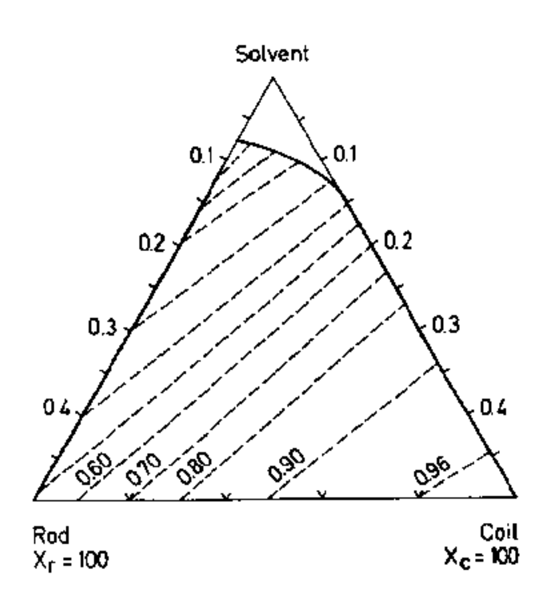


图 5-35　用 Flory 晶格模型(Flory，1978)计算的在普通溶剂中棒状和线团二者都为 100 个链段的三元相图。实线代表共存的各向同性相和各向异性相之间的连接线

Flory 晶格计算可以容易地引伸到热致性体系(Ballauff，1986b)。这里同样产生很大的不相容性，并且可以用理论半定量地预言相图(Ballauff，1990)。有关柔性聚合物的低聚体溶于小分子液晶方面所进行的实验有利于与理论的预言相比较(Orendi 和 Ballauff，1992)。于是，在含有液晶聚合物的共混物中有序相的产生导致在各向同性共混物中所没有遇到的“熵不相容性”的观察。

• p. 244 •

5.4　侧链液晶聚合物

5.4.1　棒状侧链液晶聚合物

如系统地表示于图 5-7 中的那样，侧链液晶聚合物可以通过棒状中介单元(图 5-4)横挂于主链上而得到。到现在为止已有大量的这些材料被合成和研究(Finkelmann 和 Rehage，1984；Finkelmann，1987；Zentel，1989a；Finkelmann，1991)。迄今所得到主要结果简述如下：

a) 当固定于主链上时中介单元的形状和轴比或多或少被保留下来。这与轴比直接依赖于聚合度的主链液晶聚合物相反(见 5.3 节)。当与小分子化合物比较时材料的聚合物性质的主要结果是自由体积减小。从 5.2.3 节中的考虑直接证明各向异性部分的紧密堆砌导致有序相稳定性的提高，即转变温度升高。所以，对高分子量而言 T_m 随聚合度增加而升高直到达到一平台值。图 5-36 给出 Finkelmann 和 Rehage(1984)的研究结果表示，实际上在一定聚合度 r 以上 T_{ni} 是常数。

b) 一般将中介单元连接到主链使较高的有序相稳定。当用以连接中介体和主链的烷基链(柔性间隔链段)是足够长时经常观察到近晶相。在某些情况下完全不出现向列相，而是从近晶相直接转变成各向同性态(Finkelmann，1987；Finkelmann，1991)。

中介单元的固定方式有两种：

i) 棒状单元被加在柔性间隔链段的一端(图 5-36)或

ii) 中介单元横挂地固定如图 5-37 中所示(Hessel 等,1987)。

· p. 245 ·

在这种构型中绕分子长轴的转动多少是被遏制。因而板条状的中介单元可以形成双轴向列柜如图 5-6 中所描绘的那样(Hessel 等,1987)。据作者所知在侧链液晶聚合物方面这是首次实验观察的热致性双轴句列中介相(见 Ballauff 的文献综述 1988)。

如许多方法所示的那样(Finkelmann,1987)向列相到各向同性相的转变是一级转变。因此,方程式(5-4)所定义的向列相有序参数 S 在 T_{NI} 处急剧地升高,并随温度降低而单调地升高(见 5.2.2.1 节图 5-12)。在玻璃化转变温度以下存在于液晶聚合物中的有序被冻结。于是可能得到保持各向异性特性的向列相玻璃。很明显,这类材料有助于各种应用,例如信息存储(Anderele 等,1991)或非线性光学材料。

侧链液晶聚合物材料的统计力学理论比主链液晶聚合物的情况要复杂得多,因为有主链和侧链成线排列的耦合作用。取自 Wang 和 Warner(1986)工作的三种可能的情况描绘于图 5-38 中。在 N_I 相的情况下主链的有序参数是负的,因为它是垂直于向列指向矢成线排列。N_{II} 相和 N_{III} 相比较像主链液晶聚合物,因为这里主链是沿择优方向取向。根据 Maier-Saupe 模型处理聚合物分子各个部分之间的相互作用,Wang 和 Warner(1986)定量地讨论这些相的稳定性限度。

· p. 246 ·

图 5-36 典型的侧链液晶聚合物转变温度对分子量的依赖性。方形表示由结晶态直接转变为各向同性态(Finkelmann 和 Rehage,1984)

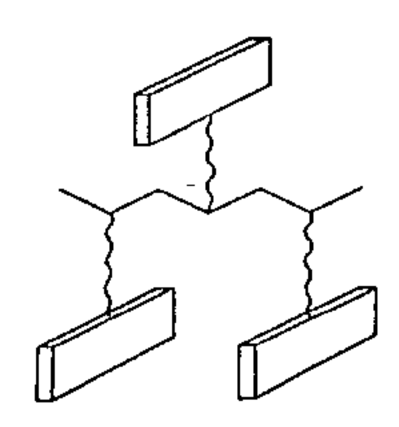


图 5-37 侧链液晶聚合物中介单元横挂示意图(Hessel 等,1987)。绕分子长轴的阻碍旋转使双轴向列相保持稳定(图 5-6)

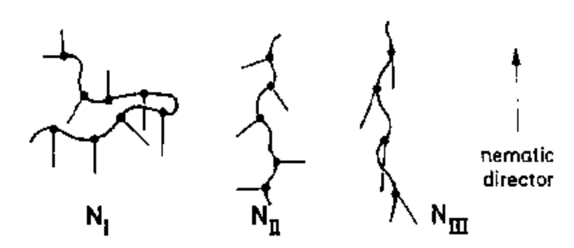


图 5-38 根据 Wang 和 Warner(1986)在向列侧链液晶聚合物中主链和侧链的三种不同的可能排列示意图

图 5-38 中所示的模型得出结论，一般向列相有序将导致主链构象的严重畸变。这种变形期望在近晶态更明显，其中主链将被限制在层之间。近年用小角中子散射的研究已证实了这种图像(Ohm 等，1988；Pépy 等，1990；Noirez 等，1991)。作为这种研究结果的一个例子，图 5-39 显示平行和垂直于择优方向测定的主链回转半径(Pépy 等，1990)。

强的各向异性是直接的证据。由于受侧链所形成的近晶相的层之间的限制，主链的扁球形状可以从 $R_{\perp}>R_{\parallel}$ 的事实看到。随着温度的升高这种各向异性大大降低，因为缺陷的数目增加，即主链伸出层外("层跳动"，Renz 和 Warner，1986)。在向列态中主链的变形要小得多和图 5-39 所示的结果证明这种相可归入 $N_{\parallel}$ 相之类(图 5-38)。

5.4.2 液晶弹性体

上一节中我们讨论了由带有中介侧基的线型主链组成的侧链液晶聚合物。如图 5-7 中图示的那样，主链的交联产生液晶网络(Finkelmann，1987，1991；Zentel，1989b)。在这些体系中所观察到的最显著的特性是有序态和力学形变之间的很强的耦合(见图 5-40)。

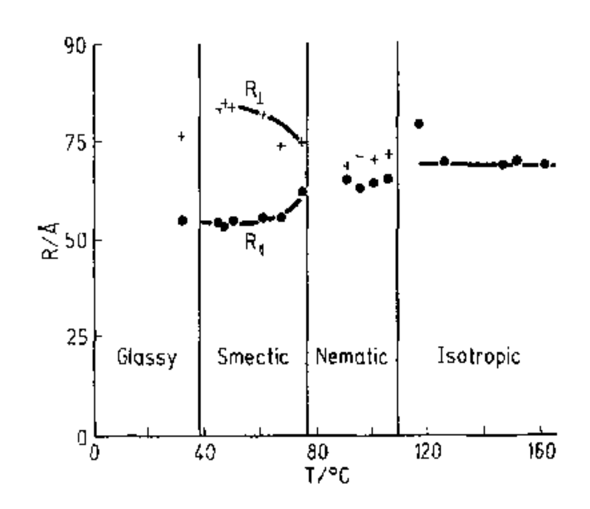
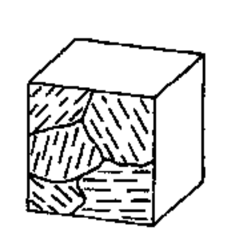


图 5-39 在各种相中侧链液晶聚合物的形状各向异性：用小角中子散射测定的主链的回转半径平行($R_{\parallel}$)和垂直($R_{\perp}$)于择优方向(图 5-26)。这个结果直接证明由于层状层的限制主链成扁球形状(Pepy 等，1990)



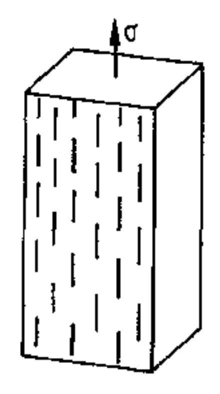


图 5-40 受机械力作用液晶弹性体的宏观取向：弹性体的拉伸导致由宏观上无取向的向列态转变为向列单晶体(Gleim 和 Finkelmann，1987；Finkelmann，1991)

如果在没有取向的向列相样品中产生交联的话，则得到没有宏观择优方向的液晶橡皮。拉伸这种弹性体引起所有中介单元的成线排列(见图 5-40，右边)：不透明的"多微区结构"(multidomain)样品转变为透明的向列单晶。

因此，首先由 de Gennes(1975)所预言的外加机械力对向列相到各向同性相的转变温度有很强的影响。随着应变的增加有序相变得越来越稳定直到达到力学临界点为止。这时，向列相到各向同性相的转变是二级转变(见 5.2.3 节)。由 Finkelmann 及其合作者所进行的实验清楚地表明，这种耦合确实存在(Schatzle 等，1989，1991；Finkelmann，1991)。从这种光学与力学性能的耦联达到极有意义的前景是显而易见的(Zentel，1989b)，并可探索各种各样的实际应用。

5.4.3 结论

前面的讨论表明液晶聚合物是具有重要性能和未来应用前途的一大类材料。基于刚性链大分子的主链液晶聚合物已被用于制造高模量的纤维，而侧链液晶聚合物无疑将是光学方面有应用前途的材料。原则上可以通过与小分子液晶相比较来了解相行为，但是液晶聚合物显示许多新的在小分子体系中所没有的特性。于是，这些材料代表着与基础科学和材料科学两者有关的极富有成果的研究领域。

5.5 致　　谢

“刚性大分子”课题受国家研究和科学基金的资助在此表示谢忱。作者衷心感谢 A. Horvath 为本章校对。

5.6 参考文献

Abe, A., Ballauff, M. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.

Adam, A., Spiess, H.W. (1990), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 11,* 249.

Anderele, K., Birenheide, R., Werner, M.J.A., Wendorff, J.H. (1991), *Liquid Cryst. 9,* 691.

Als-Nielsen, J. et al. (1980), *Phys. Rev. B22;* 312.

Anderson, H.C., Chandler, D., Weeks, J.D. (1976), *Adv. Chem. Phys. 34,* 105.

Ballauff, M. (1986a), *Macromolecules 19,* 1366.

Ballauff, M (1986b), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90,* 1053.

Ballauff, M., Schmidt, G.F. (1987), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 147,* 163.

Ballauff, M. (1988), *Angew. Chem. 100,* 775.

Ballauff, M. (1989a), *Mol. Cryst. Liq. 168,* 209.

Ballauff, M. (1989b), *Angew. Chem. Intl. Ed. 28,* 253.

Ballauff, M. (1990), *Pol. Adv. Techn. 1,* 109.

Bengs, H. et al. (1991), *Liquid Cryst. 10,* 161.

Bianchi, E. et al. (1984), *Macromolecules 17,* 1526.

Biswas, A., Blackwell, J. (1987), *Macromolecules 20,* 2997.

Blumstein, A. et al. (1985), *Faraday Disc. Chem. Soc. 79,* 33.

Blumstein, A. (1985), *Polymer J. 17,* 277.

Boeffel, Ch., Spiess, H.W. (1989), "NMR-Methods for Studying Molecular Order and Motion in Liquid-Crystalline Sidegroup Polymers", in: *Side-Chain Liquid Crystal Polymers:* C.B. McArdle (Ed.). Glasgow: Blackie Publ.

Bonart, R. (1987), *Makromol. Chemie 188,* 1187.

Bonart, R., Dietrich, J., Zott, H. (1988), *Makromol. Chemie 189,* 227.

ten Bosch, A., Maissa, P., Sixou, P. (1983), *J. Chem. Phys. 79,* 3462.

Brelsford, G.L., Krigbaum, W.R. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.

Buka, A., de Jeu, W.H. (1982), *J. Physique 43,* 361.

Cageao, R.A., Schneider, A.-I., Biswas, A., Blackwell, J. (1990), *Macromolecules 23,* 2843.

Calundann, G.W., Jaffe, M. (1982), *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 26,* 247.

Chandrasekhar, S. (1977), *Liquid Crystals.* London: Cambridge University Press.

Chandrasekhar, S., Ranganath, G.S. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53,* 57.

Colot, J.-L., Wu, X.-G., Baus, M. (1988), *Phys. Rev. A 38,* 2022.

D'Allest, J.F., Maissa, P., ten Bosch, A. et al. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61* 2562.

D'Allest, J.F., Sixou, P., Blumstein. A. (1988), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 155,* 581.

Demus, O., Richter, L. (1978), *Textures of Liquid Crystals.* Weinheim: Verlag Chemie.

Doi, M., Edwards, S.F. (1986), *Theory of Polymer Dynamics.* New York: Oxford University Press.

Dries, Th., Fuhrmann, K. et al. (1991), *J. Appl. Phys. 69,* 7539.

Ebert, M., Hermann-Schönherr, O. et al. (1988), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 9,* 445.

Economy, J., Storm, R.S. et al. (1976), *J. Pol. Sci. Chem. Ed. 14,* 2207.

Economy, J., Volksen, W., Viney, C. et al. (1988), *Macromolecules 21,* 2777.

Esnault, P., Galland, D. et al. (1989), *Macromolecules 22,* 3734.

Falk, U., Spiess, H.W. (1989), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 10,* 149.

Finkelmann, H., Rehage, G. (1984), *Adv. Pol. Sci. 60/61,* 99.

Finkelmann, H. (1987), *Angew. Chem. 99,* 848.

Finkelmann, H. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.

Fischer, E.W. (1987), *Makromol. Chem. Makromol. Symp. 12,* 123.

Flory, P.J. (1956), *Proc. Royal Soc. London A 234,* 73.

Flory, P.J. (1969), *Statistical Mechanics of Chain Molecules.* New York: Interscience.

Flory, P.J. (1974), *Macromolecules 7,* 381.

Flory, P.J. (1978), *Macromolecules 11,* 1138.

Flory, P.J. (1984), *Adv. Pol. Sci. 59,* 1.

Fredrickson, G.H., Leibler, L. (1990), *Macromolecules 23,* 531.

Fraden, S., Maret, G., Caspar, D.L.D., Meyer, R.B. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63,* 2068.

Frank, F.C. (1958), *Disc. Faraday Soc. 25,* 19.

Fuhrmann, K., Dries, Th., Fischer, E.W., Ballauff, M. (1992), *J. Pol. Sci. Phys. Ed. 30,* 1199.

Furuya, H., Dries, Th. et al. (1990), *Macromolecules 23,* 4122.

Furuya, H., Abe, A. et al. (1991), *Macromolecules 24,* 2999.

de Gennes, P.G. (1975), *The Physics of Liquid Crystals.* Oxford: Clarendon Press.

de Gennes, P.G. (1984), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 102,* 95.

Gleim, W., Finkelmann, H. (1987), *Makromol. Chem. 188,* 1489.

Gramsbergen, E.F., Longa, L., de Jeu, W.H. (1986), *Phys. Rep. 135,* 196.

Gray, G.W., Goodby, J.W.G. (1984), *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures.* Glasgow: Leonard Hill.

Hanna, S., Windle, A.H. (1988a), *Polymer 29,* 207.

Hanna, S., Windle, A.H. (1988b), *Polymer Comm. 29,* 236.

Hanna, S., Lemmon, T.J., Spontak, R.J., Windle, A.H. (1992), *Polymer 33,* 3.

Hansen, J.P., MacDonald, I.R. (1986), *Theory of Simple Liquids.* New York: J. Wiley.

Hermann-Schönherr, O., Wendorff, J.H. et al. (1985),

Makromol. Chem. Rapid Comm. 7, 97.
Hermann-Schönherr, O., Wendorff, J.H. et al. (1986), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 7*, 791.
Hessel, F., Herr, R.-P., Finkelmann, H. (1987), *Makromol. Chem. 188*, 1597.
Hsu, T.-C., Hüser, B. et al. (1990), *Makromol. Chem. 191*, 1597.
Hudson, S.D., Thomas, E.L. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1993.
Hudson, S.D., Vezie, D.L., Thomas. E.L. (1990), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 11*, 657.
Hummel, J.P., Flory, P.J. (1980), *Macromolecules 13*, 479.
Hüser, B., Spiess, H.W. (1988), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 9*, 337.
Hüser, B., Pakula, T., Spiess, H.W. (1989), *Macromolecules 22*, 1960.
Hwang, W.F., Wiff, D.R. et al. (1983), *J. Macromol. Sci.-Phys. B22*, 231.
Jung, B., Schürmann, B.L. (1989), *Macromolecules 22*, 477.
Kiefer, R., Baur, G. (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 174*, 101.
Kirste, R.G., Oberthür, R.C. (1982), in: *Small Angle X-Ray Scattering:* Glatter, O., Kratky, O. (Eds.). London: Acad. Press.
Khokhlov, A.R., Semenov, A.N. (1985), *J. Stat. Phys. 38*, 161.
Khokhlov, A.R. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.
Kléman, M. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.
Kreuder, W., Ringsdorf, H. (1983), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 4*, 807.
Kricheldorf, H.R., Schwarz, G. (1983), *Makromol. Chem. 84*, 475.
Kricheldorf, H.R., Schwarz, G. (1990), *Polymer 31*, 481.
Krigbaum, W.R. (1982), in: *Polymer Liquid Crystals:* Ciferri, A., Krigbaum, W.R., Meyer, R.B. (Eds.). New York: Academic Press.
Kwolek, S.L., Morgan, P.W., Schaefgen, J.R. (1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering:* Mark, H.F., Bikales, N.M. et al. (Eds.). New York: Wiley.
Landau, L.D., Lifschitz, E.M. (1971), *Statistische Physik*. Berlin: Akademieverlag.
Lee, S.-D. (1987), *J. Chem. Phys. 87*, 4972.
Lee, S.D., Meyer, R.B. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.
Lenz, R.W. (1985), *Faraday Disc. Chem. Soc. 79*, 21.
Lieser, G. (1983), *J. Pol. Sci. Phys. Ed. 21*, 1611.
Luckhurst, G.R. (1979), in: *The Physics of Liquid Crystals:* Luckhurst, G.R. (Ed.). London: Academic Press.
McMillan, W.L. (1971), *Phys. Rev. A4*, 1238.
Majnusz, J., Catala, J.M., Lenz, R.W. (1983), *Europ. Pol. J. 19*, 1043.
Maier, W., Saupe, A. (1958), *Z. Naturf. A13*, 564; (1959), *A14*, 882; (1960), *A15*, 287.
Matsuda, K. (1979), *Pol. Prep. (Amer. Chem. Soc. Div. Pol. Chem.) 20*, 122.
Morgan, P.W. (1977), *Macromolecules 10*, 1381.
Moore, J.S., Stupp, S.I. (1987), *Macromolecules 20*, 282.
Moore, J.S., Stupp, S.I. (1988), *Macromolecules 21*, 1217.
Martin, P.G., Stupp, S.I. (1988), *Macromolecules 21*, 1222.
Stupp, S.I., Moore, J.S., Martin, P.G. (1988), *Macromolecules 21*, 1228.
Noirez, L., Moussa, F., Cotton, J.P., Pépy, G. (1991), *J. Stat. Phys. 62*, 997.
Northolt, M.G. (1974), *Europ. Pol. J. 10*, 799.
Northolt, M.G., Sikkema, D.J. (1990), *Adv. Pol. Sci. 98*, 115.
Odijk, T. (1986), *Macromolecules 19*, 2313.
Ohm, H.G., Kirste, R.G., Oberthür, R.C. (1988), *Makromol. Chem. 189*, 1387.
Onsager, L.A. (1949), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 51*, 627.
Orendi, H., Ballauff, M. (1992). *Ber. Bunsenges. 96*, 96.
Ozawa, S., Nakagawa, Y. et al. (1952), *Jpn. Pat. Doc. 52-38719;* (1953), *53-32838.*
Parsons, J.D. (1979), *Phys. Rev. A19*, 1225.
Pépy, G., Noirez, L., Keller, P. et al. (1990), *Makromol. Chem. 191*, 1383.
Rancon, Y., Charvolin, J. (1988), *J. Phys. Chem. 92*, 6339.
Rawiso, M., Duplessix, R., Picot, C. (1987), *Macromolecules 10*, 630.
Renz, W., Warner, M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1268.
Ringsdorf, H., Tschirner, P. et al. (1987), *Makromol. Chem. 188*, 1431.
Ringsdorf, H., Wüstefeld, R. (1989), *Angew. Chem. 101*, 934.
Rosenau-Eichin, R., Ballauff, M. et al. (1988), *Polymer 29*, 518.
Rutledge, G.C., Papaspyrides, C.D., Suter, U.W. (1990), in: *Liquid-Crystalline Polymers:* Weiss, R.A., Ober, C.K. (Eds.). Washington: American Chemical Society.
Saupe, A. (1964), *Z. Naturforsch. 19a*, 161.
Schätzle, J., Kaufhold, W., Finkelmann, H. (1989), *Makromol. Chem. 190*, 3269.
Schätzle, J., Kaufhold, W., Finkelmann, H. (1991), *Makromol. Chem. 192*, 1235.
Schlüter, A.-D. (1988), *Macromolecules 21*, 1208; (1988), *Angew. Chem. 100*, 283.
Schmidt, M. (1984), *Macromolecules 17*, 553.
Sirigu, A. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties:* Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH Publishers.
Spiess, H.W. (1985), *Adv. Pol. Sci. 66*, 24.
Stephen, M.J., Straley, J.P. (1974), *Rev. Mod. Phys 46*, 617.
Stern, R., Ballauff, M., Wegner, G. (1991), *Polymer 32*, 2096.
Sun, Z., Cheng, H. M., Blackwell, J. (1991), *Macro-*

molecules 24, 4162.
Tadokoro, H. (1979), *Structure of Crystalline Polymers*. New York: J. Wiley.
Takayanagi, M. (1983), *Pure Appl. Chem. 55*, 819.
Thomas, E.L., Wood, B.A. (1985), *Disc. Faraday Soc. 79*, 229.
Tsvetkov, V.N. (1989), *Rigid-Chain Polymers*. New York: Consultants Bureau.
Uematsu, I., Uematsu, Y. (1984), *Adv. Pol. Sci. 59*, 37.
Vertogen, G., de Jeu, W.H. (1988), *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Berlin: Springer Verlag.
Voigt-Martin, I.G., Durst, H. (1989), *Macromolecules 22*, 168.
Vorländer, D. (1923), *Z. Phys. Chem. 105*, 211.
Wang, X.J., Warner, M. (1986), *J. Phys. A 19*, 2215
Warner, M., Gelling, K.P., Vilgis, T.A. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 4008.
Wenz, G. (1985), *Makromol. Chem. Rapid Comm. 6*, 577.
Wenzel, M., Ballauff, M., Wegner, G. (1987), *Makromol. Chem. 188*, 2865.
Wignall, G. (1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering:* Mark, H.F., Bikales, N.M. et al. (Eds.). New York: J. Wiley.
Windle, A.H., Viney, Ch. (1985), *Faraday Disc. Chem. Soc. 79*, 55.
Wolfe, J.F., Loo, B.H., Arnold, F.E. (1981), *Macromolecules 14*, 915.
Yoon, D.Y., Bruckner, S. (1985), *Disc. Faraday Soc. 79*, 41.
Yoon, D.Y., Masciocchi, N. et al. (1990), *Macromolecules 23*, 1793.
Zentel, R. (1989a), in: *Comprehensive Polymer Science:* Allen, G., Bevington, Z.C. (Eds.). Oxford: Pergamon, Vol. 5, p. 723.
Zentel, R. (1989b), *Angew. Chem. Adv. Mat. 101*, 1437.

一般阅读资料

Ballauff, M. (1989), *Angew. Chem. Intl. Ed. 28*, 253.
Chandrasekhar, S. (1977), *Liquid Crystals*. London: Cambridge Univ. Press.
Chandrasekhar, S., Ranganath, G.S. (1990), *Rep. Prog. Phys. 53*, 57.
Ciferri, A. (1991), *Liquid Crystallinity in Polymers*. New York: VCH Publishers.
Doi, M., Edwards, S.F. (1986), *Theory of Polymer Dynamics*. New York: Oxford University Press.
de Gennes, P.G. (1975), *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press.
Finkelmann, H. (1987), *Angew. Chem. 99*, 848.
Flory, P.J. (1969), *Stat. Mechanics of Chain Molecules*. New York: Interscience.
Weiss, R.A., Ober, C.K. (1990), *Liquid Crystalline Polymers*. ACS Symp. Series.

6 聚合物共混物的结构

Takeji Hashimoto
Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan
（何嘉松 译　施良和 校）

目录

符号与缩语表

A_χ、B_χ　　与χ_{eff}的熵、焓部分有关的参数
A、B、C、X、Y、Z　　组分聚合物
a_K　　统计链段长度

B,C,N	支化
$D_s(T)$	聚合物的自扩散
$D_{s,A}(T)$,$D_{s,B}(T)$	组分聚合物 A,B 的 D_s
$D_{app}(T)$	集合扩散
$D_{\perp}$、$D_{\parallel}$	垂直、平行于界面的微区尺寸
$f(T)$	依赖于温度的单体摩擦常数
f	在 A-B 嵌段共聚物中 A 嵌段链的分数,$f=N_A/(N_A+N_B)$
$F(x;T)$	标度结构因子
$F(x;T)$	折合标度结构因子
ΔF	根据 FH,每一晶格位置混合时的自由能变化
H	单相状态
ΔH_{mix}	不同组分聚合物的混合焓
$I(q,t;T)$	散射强度
I	位于相容性间隙中的状态
$I_m(t;T)$,$I_m(t)$,I_m	峰散射强度
$\bar{I}_m(\tau)$	折合峰散射强度
I_{mp}	锁定后的 I_m 值
J,K	关于第 J 个、第 K 个聚合物的符号
k_B	玻尔兹曼常量
$\mathbf{l}$	折合距离矢量
m	散射最大值的级
M_n	数均分子量
M_w	重均分子量
n	Porod 散射指数
N	聚合度(DP)
N_K	第 K 个组分聚合物的 N
N_A,N_B	组分聚合物 A,B 的聚合度
N_e	缠结偶联点之间的 DP
N_1,N_2	DP,下标 1 指的是 DPB、下标 2 指的是 HPI
$O(10,10^2,\cdots)$	剩余
$P(N_K)$	N_K 的分布
$\mathbf{q}$,q	散射波矢量,量值
q',q''	q 的下边界和上边界
q_c	交叉 q
$q_m(t;T)$,$q_m(t)$,q_m	关于浓度涨落为主模式的、在时间 t 的散射波矢量
$q_m(0)$	在 SD 初期阶段出现的、由线性化理论预计的波数
$Q_m(\tau)$	折合波数
q_1	$\equiv 1/R_m(t)$

q_{mp}	锁定后的 q_m 值
$\boldsymbol{r}$	距离矢量
$R(q;T)$	生长速率
$R_m(t)$	界面曲率的平均半径(相关长度)
R_0, R_A, R_B	均方根末端距的
R_g	单个聚合物线团的回转半径
R_{g0}, R_{gA}, R_{gB}	回转半径
$S(x)$	普适标度函数
t	时间
T	绝对温度
$t_c(T)$	共混物在 T 时由于浓度涨落的特征时间
t_C	交叉时间
$t_1(t)$	特征界面厚度
T_m	熔融温度
t_p	"锁定"时间
T_s	亚稳相温度
t_1, t_2	时间周期
T_i	起始温度
T_l	熔融液态温度
T_2	快速结晶过程温度
t_{1e}	t_1 的平衡值
t_{rep}	蛇行时间
$\Delta T_c(\dot{\gamma})$	在 $\dot{\gamma}$ 时临界(或雾点)温度的降低
$\Delta T_{polym}, \Delta T_{small}$	聚合物、小分子的 ΔT(淬火深度)
u, x, y	在聚合物链中各个单体结构的分数
x_c	定义交叉行为的折合散射矢量
$x(t;T)$	由 $x(t;T)=q/q_m(t;T)$ 定义的折合散射矢量
z	垂直于界面的局部坐标
α, β	$q_m(t)$和 $I_m(t)$的标度指数
α_b, β_b	嵌段共聚物
γ, ν	$D_{app}(T)$,$\xi(T)$在标度定律中的指数
$\dot{\gamma}$	剪切速率
γ_s	$\Sigma(t)$的标度指数
ϵ_T	表征被考虑体系热力学状态的、关于与亚稳相点的温度差的无量纲参数
$\langle\eta^2(t;T)\rangle$	散射反差的均方涨落
λ, θ	辐射的波长、散射角

符号	含义
$\lambda(q)$	Onsager 动力学系数
$\Lambda(t)$，Λ	微区特征周期性的波长矢量，量值
Λ_c	由 $2\pi/q_c$ 定义的 Λ 临界值
Λ_{macro}	由 SD(宏观相转变)导出的周期性
Λ_{micro}	由微观相转变导出的微区周期性
$\Lambda_{\|}$	平行于压缩轴的浓度涨落为主模式的波长
$\xi(T)$，ξ	在 T 时的热相关长度
ξ_0	为聚合物分子所固有的特征长度
ξ_{polym}，ξ_{small}	聚合物，小分子的 ξ
$\xi_{0,polym}$，$\xi_{0,small}$	聚合物，小分子的 ξ_0
ρ_K	第 K 个组分聚合物的链段密度
$\sigma(t)$	与界面厚度相关的参数
$\Sigma(t)$	单位体积的界面面积
τ	折合时间
$\phi(I)$	空间浓度涨落的、不依赖于时间的标度函数
ϕ	一种片层的体积分数
ϕ_c	ϕ_{block}的临界值
ϕ_K	K 的组成
ϕ_{A0}，ϕ_A	初始和时间 t 时的 A 的体积组成
ϕ_{A1}，ϕ_{A2}	在两个相态中 A 的平衡组成
ϕ_{AC}	A 的临界组成
ϕ_{block}	嵌段共聚物的体积分数
$\Delta\phi(t)$	在两个共存的微区之间的组成差别
$\Delta\phi_e$	$\Delta\phi$ 的平衡值
$\Delta\phi_q$	q 的傅里叶模式的组成涨落
$\chi(T)$	在聚合物 A 和 B 之间链段基本相互作用的 Flory-Huggins 参数
χ_1，χ_2，χ_3	基本的 χ 值
χ_{eff}	在两个聚合物之间每个单体单元的有效 χ
χ_s	在亚稳相点的 $\chi(T)$值
χ_{KJ}	在第 K 个与第 J 个聚合物之间的 $\chi(T)$
$\chi_{s,macro}$，$\chi_{s,micro}$	宏观相，微观相相转变的 χ_s
χN	在两个聚合物之间的净相互作用参数
$(\chi N)_c$	在临界点的 χN
$(\chi N_1)_{s,macro}$	对于宏观相转变的热力学稳定性极限处的 χN_1 值
$(\chi N_1)_{s,micro}$	对于微观相转变的热力学稳定性极限处的 χN_1 值

缩写	含义
Amorph	非晶微区
Cryst	结晶微区

DOP 二甲酸二辛酯

DP 聚合度

DPS 过氘代 PS

DPB 过氘代 PB

EPR 乙烯-丙烯无规共聚物

FH Flory-Huggins 平均场理论

GPC 凝胶渗透色谱法

HPI 质子化 PI

LC 液晶微区

LCST 下临界溶液温度

LS 光散射

PB 聚丁二烯

PCM 相差光显微图

PET 聚对苯二甲酸乙二酯

PI 聚异戊二烯

POM 偏光显微图

PP 聚丙烯

PPO 聚苯醚

PS 聚苯乙烯

PVME 聚乙烯基甲基醚

RPA 无规相近似

S 溶剂

SANS 小角中子散射

SAXS 小角 X 射线散射

SBR 苯乙烯-丁二烯无规共聚物

SD 亚稳相分离

SI 聚苯乙烯-聚异戊二烯双嵌段共聚物

TDGL 依赖于时间的 Ginzburg-Landau

TEM 透射电子显微术

UCST 上临界溶液温度

X-7G 热致液晶聚合物

• p. 256 •

6.1 引　言

聚合物共混物的性能依赖于它们的形态，而形态的控制是控制它们性能的关键。因此，在聚合物共混物研究中最重要的方面之一是研究基本的分子参数和热力学变量对它们形态的影响。要考虑的分子参数有聚合度(DP)N_K 及其分布 $P(N_K)$，统计链段长度 a_K，第 K 个组分聚合物的链段密度 ρ_K，第 K 个聚合物与其它组分的每个链段基数的 Flory-Huggins 相互作用参数(Flory，1953)χ_{KJ}。这些热力学变量如图 6-1 所综述的，是温度、压力、体积，以及组成 ϕ_K，即

$$\sum_K \phi_K = 1 \tag{6-1}$$

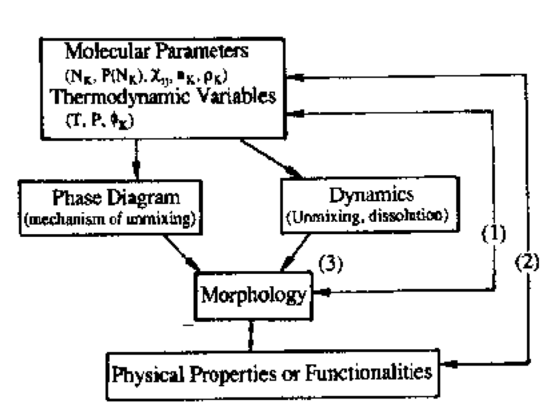


图 6-1　对聚合物共混物的统计力学或材料科学的研究

图 6-1 描述了统计力学或材料科学对聚合物的研究。分子参数和热力学变量对形态和性能的影响是双重的。参数和变量影响(i)相图(稳定单相极限曲线和亚稳单相极限曲线)，它预示聚合物混合物的热力学状态和相分离(解混合)机理，即成核生长与亚稳相分离(SD)，(ii)相变动力学(如见 Gunton 等，1983)，即从单相状态向两相状态淬火或反向淬火所涉及的解混合的或溶解的动力学。这些参数和变量影响相变时图形(自组装形态)随时间的演变和图形形成的机理，在相分离时控制自组装的图形可提供图形的分子设计。对图形表征和形态 性能(或功能性)关系的基本研究最终可提供聚合物共混物的性能或功能性的分子设计。在统计物理和材料科学中这样的研究属最重要、最具挑战性的课题。

• p. 257 •

即使对于聚合物 A 和 B 的二元共混物(此后表示为 A/B)，在从均相状态(平衡态 1)向宏观相分离状态(平衡态 2)相变时形成的图形也会伴随着许多中间结构而发生很大的变化(图 6-2)。在图形的形成中将有各种过程和机理。在图形形成中时间和空间的标尺可能延续几个数量级，典型的时间标尺可长于毫秒，空间标尺可从几十埃到几厘米。在一些体系中，平衡态 2 永远达不到，图形的生长将被锁定在某个中间阶段(见 6.9 节)。

在聚合物共混物中图形的自组装的变化可以很容易地从下面的例子想象出来。(i)有液/液相分离和其它类型相变的相互关系，如(a)如果至少其中一个组分是结晶性的液/固相变(或结晶)(Inaba 等，1986，1988；Takenaka 等，1989)，(b)如果至少其中一个组分形成液晶的各相同性液体/液晶，液晶/固体，或各相同性液体/结晶性固体的相变(Nakai 等，1986；Hasegawa 等，1987)，(c)溶胶-凝胶转变(Kawanishi 等，1987)，和(d)如果至少其中一个组分能形成微区(如嵌段共聚物)的液/液微相分离(Hashimoto 等，1988a)。在属于(a)类和(b)类的混合物中，许多种类图形包括结晶/结晶，结晶/非晶、结晶/液晶、非晶/非

晶、非晶/液晶和液晶/液晶，其中结晶、非晶和液晶分别指的是结晶、非晶和液晶微区，结晶/非晶指的是包括一个组分的结晶微区和另一个组分的非晶微区的图形。(d)类的二元共混物包括 A/A—B，C/A—B，$(A—B)_1/(A—B)_2$，A—B/B—C 等，其中 A/A—B 表示均聚物 A 和嵌段共聚物 A—B 的二元共混物，A—B/B—C 表示嵌段共聚物 A—B 和 B—C 的二元共混物，$(A—B)_1/(A—B)_2$ 表示分子量和/或 A 组成不同的 A—B 嵌段共聚物的二元共混物。虽然共混物 C/A—B 和 A—B/B—C 包括三个聚合物组分，它们也可以看成是二元共混物，因为在 A 和 B 之间或 B 和 C 之间有连接。再者，由于这种连接会有令人惊讶的物理效应，它会对下列有同样组分聚合物 A，B 和 C 的二元混合物产生不同的相图和图形的形成，如 C/A—B，A/B—C，B/C—A，A—B/B—C，B—C/C—A，C—A/A—B。这些混合物应该具有不同于 A/B/C 三元共混物的行为。

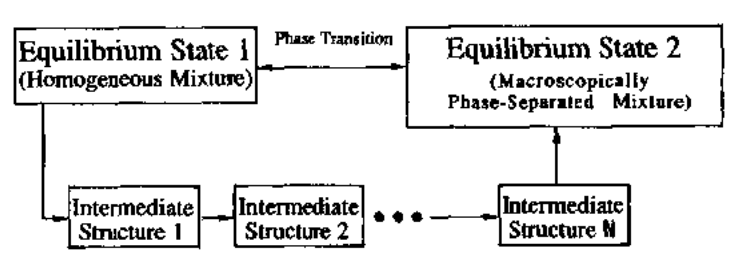


图 6-2 在相转变中聚合物共混物图形的自组装

可以想象的许多图形的第三个例子包括线型、支化、星形和网状聚合物。含有网状聚合物的共混物的唯一特征(de Gennes，1979a；Bastide 等，1985，1990；Brider 和 Bauer，1988；Bauer 等，1989)是混合或解混合包含着网络弹性形变的自由能变化(Flory，1953)和 Flory-Huggins 混合自由能。

· p. 258 ·

在这一章将根据我们对聚合物共混物图形形成的动力学的一系列最新实验研究作一综述。这一综述将补充我们以前的综述(Hashimoto，1987b，1988a)。读者也可以参考一些新的综述(Nose，1987；Binder，1991)或专著(Han，1984；Walsh 等，1985；Utracki，1989；Fujita，1990)。表 6-1 到表 6-3 列出了本章中有关试样的特性。

6.2 聚合物的特征

这里我们将按照(i)动力学(见 6.2.1 节)和(ii)平衡(见 6.2.2 节)两个方面简略地综述聚合物共混物体系自组装的特征。

6.2.1 动力学

在后面，特别在第 6.5.1 和第 6.5.2 节中会看到，在聚合物共混物中动力学和图形服从对低分子量混合物发现的一些一般特征。如果确实如此，那么聚合物共混物的自组装只是在更大的空间标尺和更长的时间标尺上有别于低分子量的混合物。

聚合物共混物的空间标尺将用在单相状态时的热相关长度 ξ 来表征。请注意，自组装着的图形(或生长着的微区)的大小 $\Lambda(t;T)$ 也用 $\xi(T)$ 来标度。其中，t 是在从单相态淬火后在 T 温度下发生相分离所用的时间，假定 $\xi(T)$ 在亚稳相分离温度 T_s 附近是对称的。

$\xi(T)$与聚合物分子的本征特征长度 ξ_0 相关，参数 ε_T 与下面给出的 ΔT 相关联。在平均场近似中，

$$\xi(T) = \xi_0 \varepsilon_T^{-1/2} \tag{6-2}$$

$$\varepsilon_T = |\chi - \chi_s|/\chi_s = (T_s - T)/T \sim \Delta T \tag{6-3}$$

其中，对子有相等的回转半径 $R_{g0} = R_{gA} = R_{gB}$ 或对处于无扰状态的聚合物线团有相等的均方根末端距 $R_0 = R_A = R_B$ 的 A 和 B 的对称共混物 ξ_0 为

$$\xi_0 = R_{g0}/\sqrt{3} = R_0/\sqrt{18} \tag{6-4}$$

χ 和 χ_s 分别为在 T 和 T_s 时聚合物 A 和 B 之间每个链段的 Flory 相互作用参数。于是有

$$\frac{\xi_{polym}}{\xi_{small}} = \frac{\xi_{0,polym}}{\xi_{0,small}}\left(\frac{\Delta T_{polym}}{\Delta T_{small}}\right)^{-1/2} \sim N^{1/2}\left(\frac{\Delta T_{polym}}{\Delta T_{small}}\right)^{-1/2} \tag{6-5}$$

其中，N 是聚合物的 DP。为了简化起见，假定组分聚合物 A 和 B 是对称的，有同样的 DP。ξ_{polym}，$\xi_{0,polym}$ 和 ΔT_{polym} 为聚合物的 ξ，ξ_0 和 ΔT，ξ_{small}，$\xi_{0,small}$ 和 ΔT_{small} 为小分子的相应量。这样，在相同的 ΔT，聚合物的 ξ 和 $\Lambda(t;T)$ 比小分子的大 $N^{1/2}$，典型的在 10 至 100 倍。于是，除了通常用于金属合金和无机玻璃的小角 X 射线散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)方法外，光散射(LS)法成为表征自组装的重要方法。

在单相态中浓度涨落和在 SD 初期阶段浓度涨落的时间标度用系统的特征时间 $t_c(T)$ 来表征。在 SD 的后期阶段自组装的时间标度可以自然地与 $t_c(T)$ 联系起来。这个特征时间 $t_c(T)$ 为

$$t_c(T) = \xi(T)^2/D_{app}(T) \tag{6-6}$$

• p. 259 •

其中，$D_{app}(T)$ 为集合扩散

$$D_{app}(T) = D_c(T)\varepsilon_T \tag{6-7}$$

$D_c(T)$ 为聚合物的自扩散，这里同样为了简化起见假定是对称的聚合物对，$D_c(T) = D_{c,A}(T) = D_{c,B}(T)$。如果聚合物熔体有 $N \gg N_e$，N_e 是缠绕偶联点之间的 DP，服从蛇行动力学(de Gennes，1979b；Doi 和 Edwards，1986；本卷第 9 章)，有

$$R_0^2/D_c \sim f(T)N_e^2(N/N_e)^3 \sim t_{rep} \tag{6-8}$$

其中，t_{rep} 是蛇行时间，$f(T)$ 是依赖于温度的单体摩擦常数。从方程(6-2)，(6-4)和(6-6)到(6-8)，得

$$t_c(T) \sim f(T)N_e^2(N/N_e)^3\varepsilon_T^{-2} \tag{6-9}$$

方程(6-9)可能可用于比较聚合物体系的时间标度与小分子体系的时间标度。既然 $N_e = O(10^2)$，如果 $N/N_e = O(10)$，那么 $N_e^2(N/N_e)^3 = O(10^7)$。于是在两个体系的 $f(T)\varepsilon_T^{-2}$ 可比的情形下，聚合物的 $t_c(T)$ 比小分子的长 10^7 倍！换句话说，在小分子中 1mK 的 ΔT 大致相当于聚合物体系中 1K 的 ΔT。

至今为止，对简单液体混合物中的动力学和图形只是在临近临界点处进行了广泛的研究。这部分是出于对临界现象的理论兴趣，也由于对远离临界点的现象进行研究在实验上的困难，即只有在临界点附近动力学才能变得足够慢。再者，对简单液体混合物图形的时间演变的研究已经限制在对它们整体特征的研究上，这一点将在 6.5.1 和 6.5.2 节中加以讨论。聚合物体系长的时间标度使得能够精确地研究远离临界点的现象，也即研究处于深度淬火和未处于临界状态的混合物。更有甚之，它们大的空间标度也使得我们能够把

研究扩展到图形局部特征，如界面厚度和波度的时间演变上，这些将在 6.6 节中作详细讨论。因此，可以预料聚合物的特征大大有利于极为详细地研究自组装图形通过相转变的时间演变。除了上面描述的这些时间和空间标度的特征外，聚合物还有一些独有的特征，将在下面一节和 6.5.3 节中加以描述。

6.2.2 相图：聚合物中的大合作效应

图 6-3 示出了在聚合物共混物中可能观察到的一些相图的示意图；其(a)和(b)分别代表有上临界溶液温度(UCST)和下临界溶液温度(LCST)的相图。研究相转变时图形自组装的基本方法有在给定温度 T 下生长着的涨落的实时或在位分析，如对于 A 的体积组成等于 ϕ_{A0} 的混合物从单相态 H 快速淬火到相容性间隙中的状态 I 后的分析。因此，相图是研究有序过程或图形形成的关键。

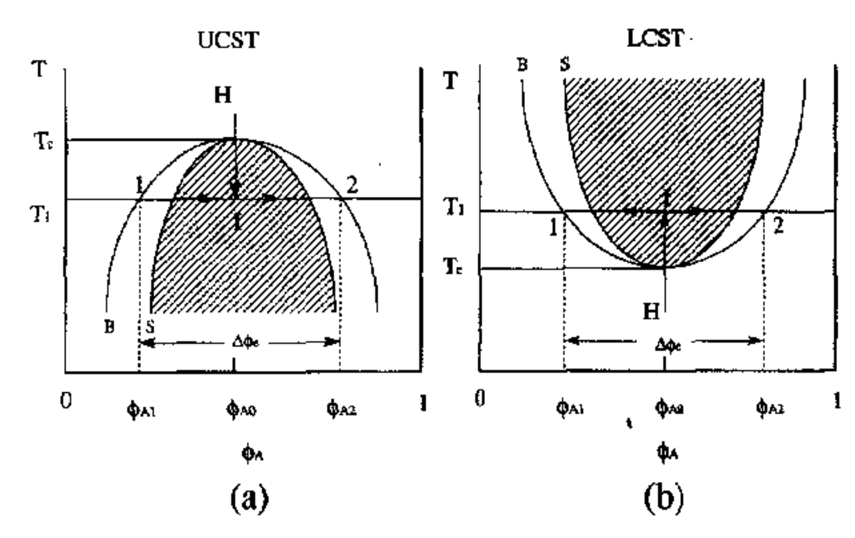


图 6-3 UCST(a)和 LCST(b)相图的示意图及 $\Delta\phi_c$，ϕ_{A1}，ϕ_{A2}和 ϕ_{A0}的定义

• p. 260 •

预计聚合物混合物相图的最简单但最基本的理论是 Flory-Huggins(FH)平均场理论(Flory，1953)。根据 FH，对于 $N_A = N_B = N$ 的对称对，每个晶格位置混合时自由能的变化由下式得出，

$$\Delta F/k_BT = (1/N)[\phi_A\ln\phi_A + (1-\phi_A)\ln(1-\phi_A)] + \chi\phi_A(1-\phi_A) \qquad (6\text{-}10)$$

此处，k_BT 是热能。方程(6-10)预计平均场临界点为

$$(\chi N)_c = 2 \qquad (6\text{-}11)$$

这里，$(\chi N)_c$ 是在临界点处两个聚合物 A 和 B 之间的净相互作用参数。方程(6-11)预示在临界点的大合作效应或聚合物的相容性。这时，由于 N 值大，也就是大的合作，由主结构(单体的化学结构)小的变化所诱导的链段相互作用 χ 的微小变化就能引起 χN 显著的大变化。这仅仅因为结合自由能[也即方程(6-10)等号右边的第一项]与 $N=1$ 的小分子混合物比较小到 $1/N$ 的数量级，或是因为相互作用项[也即方程(6-10)等号右边的第二项]变得比结合项大 N 倍。

FH 理论假定混合时体积不变。事实上，如果 N 大，体积的变化不论多小都明显地影

响着相容性和临界点。因此，对聚合物相行为的讨论需要在确定非结合自由能，也即混合时与相互作用能和体积变化相关的自由能上极高的精确性(Flory 等，1964；Flory，1965；Orwall 和 Flory，1967；Sanchez 和 Lacombe，1976)。如图 6-3b 相图示意图中所示的，在高温时的热力学不稳定性是由于体积对混合时自由能变化的贡献的影响，或是如下面所述的由于无规共聚物的影响(ten Brinke 等，1983；Sakurai 等，1990a，1990b，1991)。

• p. 261 •

作为这个大合作效应的例子，我们将讨论微结构对双烯烃聚合物相容性的影响(Sakurai 等，1990a，1990b，1991；Han 等，1990)，也就是对用作橡胶材料的聚合物，如聚异戊二烯(PI)和聚丁二烯(PB)。这些聚合物可以看作是由不同微结构(化学结构)的单体组成的共聚物，它们是由聚合反应的统计性质产生的。聚异戊二烯有异戊二烯单体的 1，2-，3，4-和 1，4-连接，而聚丁二烯有丁二烯单体的 1，2- 和 1，4-连接，如图 6-4 中所示出的。这里，x，y 和 u 是聚合物链中各种单体结构的分数。x，y 和 u 的微小变化会引起 PI 和 PB 之间每个单体单元的有效 χ(此处记为 χ_{eff})的微小变化，并由此由于 N 大的影响而对相容性有大的影响。烯类聚合物的立构规整度(Beaucage 等，1991；Kyu 和 Lim，1990a，1991)对其与其它聚合物的相容性也有类似的影响。

(a) $(-CH-CH_2-)_y$，侧基 $C(CH_3)=CH_2$

(b) $(-CH_2-C(CH_3)(CH=CH_2)-)_x$

(c) $(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_{1-(x+y)}$

(d) $(-CH_2-CH(CH=CH_2)-)_u$

(e) $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_{1-u}$

图 6-4　聚异戊二烯中的(a)3，4-，(b)1，2-和(c)1，4-连接及聚丁二烯中的(d)1，2-和 1，4-连接(e)

微结构对 χ_{eff} 和 PI/PB 相容性的影响可以用小角中子散射(SANS)和氘代标记技术(Sakurai 等，1990a，1990b，1991)以很高的精度进行定量研究。表 6-1 列出了质子化 PI(HPI)和过氘代 PB(DPB)的特性。图 6-5 示出了对十组 HPI/DPB 混合物确定的 χ_{eff} 的温度依赖性，对在单相状态下随温度变化所测得的实验 SANS 谱图向由无规相近似(de Gennes，1979b；Warner 等，1983)所预计的理论散射谱图进行非线性回归拟合而得。在图 6-5 中示出的所有结果是对给定组成的 DPB($\phi_1 = 0.475$)所得的，在 χ_{eff} 对 $1/T$ 图中，每条直线的高温端处标有 X 的点定为用平均场理论预计的亚稳点(χ_s)处的 χ_{eff} 值，

$$2\chi_s = 1/(N_1\phi_1) + 1/[N_2(1-\phi_1)] \tag{6-12}$$

式中，下标 1 和 2 分别指的 DPB 和 HPI。

图 6-5 的含义如下，对于所有 DPB/HPI 的混合物，(i)χ_{eff} 是在实验所覆盖的温度范围

内给出的，

$$\chi_{eff} = A_\chi + B_\chi/T \qquad (6\text{-}13)$$

• p. 262 •

这里 $B_\chi<0$，于是(ii)它们有 LCST 型的相图。(iii)同与焓部分有关的系数 B_χ 相比较，熵部分 A_χ 对微结构更敏感。(iv)对一给定的 HPI，A_χ 或 χ_{eff}值系统地减小，于是相容性随 1,2-丁二烯单元分数的增加而提高。虽然，χ_{eff}随微结构的变化不大，在 2×10^{-3} 数量级，但是小的变化会引起亚稳温度 T_s 的大变化。因为，对于有 10^3 数量级的高分子量的聚合物而言，χ_s 也在 10^{-3}数量级。对于有给定 χ_s 值的一个确定的混合物，仅仅改变 DPB 和 HPI 的微结构就可使 T_s 变化将近 200℃。(v)图 6-5 中所示的结果也意味着对于一个给定的 DPB，χ_s 值减小，于是 T_s 增大，或因 3,4-异戊二烯单元的分数 y 减小而提高了相容性，虽然这一点在图 6-5 中并不明显(Sakurai 等，1991)。

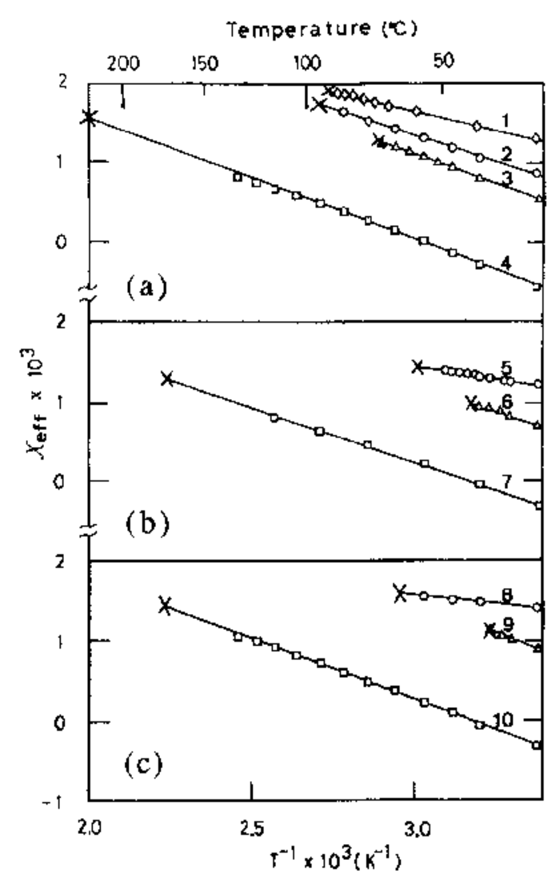


图 6-5　在聚异戊二烯和过氘代聚丁二烯之间每个单体单元的有效的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{eff}，在单相状态用 SANS 测定，χ_{eff}的值是按给定组成的 DPB/HPI 47.5/52.5(体积百分数)确定的。标有 1 至 4 的结果分别是 HPI-7-101 与 DPB-12-52，DPB-16-61，DPB-20-103 和 DPB-28-71 的混合物。标有 5 至 7 的结果分别是 HPI-12-192 与 DPB-16-61，DPB-20-103 和 DPB-28-71 的混合物。标有 8 至 10 的结果分别是 HPI-15-136 与 DDPBB-16-61，DPB-20-103 和 DPB-28-71 的混合物。试样编号参见表 6-1[引自 Sakurai 等(1991)]

类似的分析可应用于 DPB 和质子化的 PB(HPB)的同位素混合物，于是可以同时研究同位素和微结构对相容性和 χ_{eff}的影响(Bates 等，1986；Sakurai 等，1990a；Han 等，1990)。同位素对相转变的影响可以远比 DPB 和 HPI 混合物更纯粹地从氘代聚苯乙烯(DPS)和质子化聚苯乙烯(PS)的混合物来研究，这样没有微结构影响带来的复杂性。在 DPS/PS 混合物中，必须记住立构规整度对相转变的影响。表 6-2 给出了这些实验所用的 HPB 和 DPB 的特性。在单相态混合物中的 SANS 分析得到了如方程(6-13)所给的 χ_{eff}的温度依赖性的数据，但是因为对于所有这三个混合物都有 $B_\chi>0$，因此它们有 UCST 型的相行为(图 6-6a)。对于一个给定的 DPB(如 DPB-63-268)，观察到 χ_{eff}的增大，那么相容性就随着 HPB 的 1,2-丁二烯单元从重量分数 68%降到 7%而降低(参见标有 1 和 3 的两条直线所表示的结果)。对于一个给定的 HPB(如含有几乎相等分数的 1,2-连接的 HPB-7-10 或 HPB-11-52)，χ_{eff}趋于增大，而相容性则随着 DPB 的 1,2-单元从重量分数 11%增大到 63%而降低(参见直线 1 和 2 的结果)。有趣的是，对于 DPB 和 HPB，微结构的影响是相反的。其原因按下述的共聚物的影响就很好理解[如使用方程(6-14)和(6-15)，也如图 6-6(b)所示的

结果]。

· p. 263 ·

DPB 和 HPB 分别被看成是 1,2-和 1,4-氘代和质子化的丁二烯单元的无规共聚物[分别记为$(D1,2)_x$-r-$(D1,4)_{1-x}$和$(H1,2)_y$-r-$(H1,4)_{1-y}$,x 和 y 是重量分数]。于是在平均场理论中,χ_{eff}可以表述为具有不同微结构的单体之间的"基本"链段的 χ 值(ten Brinke 等,1983),

$$\chi_{eff} = xy\chi_{D1,2/H1,2} + x(1-y)\chi_{D1,2/H1,4} + (1-x)y\chi_{D1,4/H1,2} + (1-x)(1-y)\chi_{D1,4/H1,4} - x(1-x)\chi_{D1,2/D1,4} - y(1-y)\chi_{H1,2/H1,4} \tag{6-14}$$

表 6-1 聚合物的特性

(a)质子化聚异戊二烯

试样编号	$M_n^a \times 10^{-3}$	M_w/M_n^a	微结构[b](%)			
			3,4	顺式-1,4	反式-1,4	1,2
HPI-7-101	100	1.0_1	7	69	24	0
HPI-12-192	192	1.0_3	12	66	22	0
HPI-15-136	136	1.0_5	15	63	22	0

(b) 氘代聚丁二烯

试样编号	$M_n^a \times 10^{-3}$	M_w/M_n^a	微结构[b](%)		
			1,2	顺式-1,4	反式-1,4
DPB-12-52	49	1.0_7	12	36	52
DPB-16-61	59	1.0_4	16	38	46
DPB-20-103	103	1.0_5	20	36	44
DPB-28-71	71	1.0_2	28	27	45

a 数均分子量 M_n 和重均分子量 M_W,用配有小角光散射装置的 GPC 测定;b 用^{13}C-NMR 测定的微结构。

表 6-2 HPB/DPB 共混物所用试样的特性

试样编号	$M_n^a \times 10^{-3}$ (GPC)	M_w/M_n^a (GPC)	微结构(%)(^{13}C-NMR)		
			1,2	顺式-1,4	反式-1,4
HPB-7-10	6.9[b]	1.5	7	40	53
HPB-11-52[c]	4.9	1.0_5	11	36	53
HPB-68-243	135	1.8	68	11	21
DPB-11-276[c]	252	1.1	11	36	53
DPB-63-268	134	2.0	63	*	*

a M_n:数均分子量,M_w:重均分子量;b 用蒸汽压渗透法测定;c 摘自 Bates,Dieker 和 Wignall(1986); * 由于谱带增宽而无法测定。

· p. 264 ·

其中，$\chi_{D1,2/H1,2}$代表具有 1,2-结构的氘代和质子化丁二烯之间的"基本"χ值，这儿，为了区别不同微结构之间的特殊的链段相互作用，如区别 $\chi_{D1,2,H1,2}$与两个聚合物之间的平均链段相互作用 χ_{eff}，我们使用了"基本"这个词，为了简化起见，忽略了由于顺式 1,4-和反式 1,4 结构之间的不同对 χ_{eff}的影响。关于同位素对 χ 的影响，如果我们可以进一步假定

$$\chi_{D1,2/D1,4} = \chi_{H1,2/H1,4} \equiv \chi_1$$
$$\chi_{D1,2/H1,4} = \chi_{D1,4/H1,2} \equiv \chi_2 \qquad (6\text{-}15)$$
$$\chi_{D1,2/H1,2} = \chi_{D1,4/H1,4} \equiv \chi_3$$

χ_{eff}表达为三个基本 χ 值，χ_1，χ_2 和 χ_3。既然我们对有三组 x 和 y 的混合物有三组 $\chi_{eff}(T)$的数据，我们可以通过解 χ_{eff}的联立方程来确定 χ_1，χ_2 和 χ_3。这些结果示于图 6-6(b)。这些结果表明，χ_1，$\chi_2 \gg \chi_3$，这是很自然的。图 6-6(b)的结果也给出了下列结论：

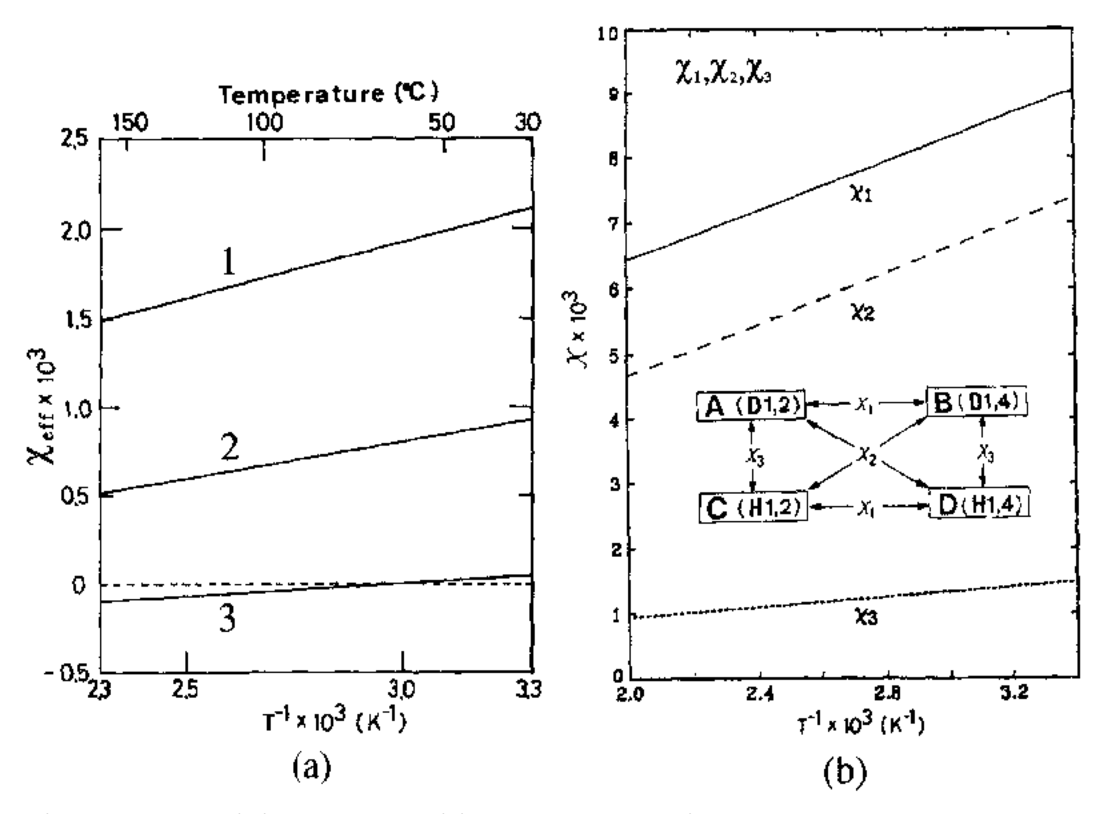


图 6-6 (a)三组组成为 70/30(体积百分数)的 HPB/DDPB 混合物的 χ_{eff}的温度依赖性。标有 1 至 3 的曲线分别对应于 HPB-7-10/DPB-63-268，HPB-11-52/DPBB-11-276 和 HPB-68-243/DPB-63-268．试样标号参见表 6-2。(b)如图 6-6(a)所示的，对三组 HPB/DPB 混合物所测得的并由 χ_{eff}所得的基本 χ 值 χ_1，χ_2 和 χ_3 的温度依赖性。χ_1 至 χ_3 的定义示于图中[引自 Sakurai 等(1990a)]

· p. 265 ·

(i)对于具有同样微结构的同位素混合物，即 $x=y$，当 $x=0.5$ 时，χ_{eff}最小，因为

$$\chi_{eff} = \chi_3 - 2x(1-x)(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3) \qquad (6\text{-}16)$$

因此同位素的影响依赖于微结构。

(ii)具有不同微结构的同位素混合物应该有较大的 χ_{eff}，于是较之其它有相似微结构的混合物而言相容性差些。

结论(1)为比较 Bates 等(1986)对 DPB-11-276/HPB-11-52 的实验和 Sakurai 等对 DPB-63-268/HPB-68-243 的实验所证实。

6.3 自组装图形通过亚稳相分离的形成和生长——简介

这里我们将简略地概述在聚合物共混物中图形通过亚稳相分离(SD)的自组装。更详细的讨论将在随后的各节中进行。

6.3.1 亚稳相分离的初期、中期和后期阶段

通过 SD 的空间组成涨落的生长和图形的形成至少可以划分为三个阶段:(a)初期、(b)中期和(c)后期,如图 6-7 所示的(Hashimoto 等,1986)。对这些过程的更精确的描述显然需要通过把它划分成更多的阶段来进一步细化这一模型,正如后面将要讨论的(Bates 和 Wiltzius,1989;Hashimoto 等,1991b)。甚至需要如 Strobl(1985)和 Schwahn 等(1990)所推断的,要在初期阶段前增加一个阶段。这个阶段在从状态 H 淬火到状态 I 后立即发生,可以称为最初期阶段。在这个阶段,在单相状态的状态 H 中存在的初始浓度涨落变成

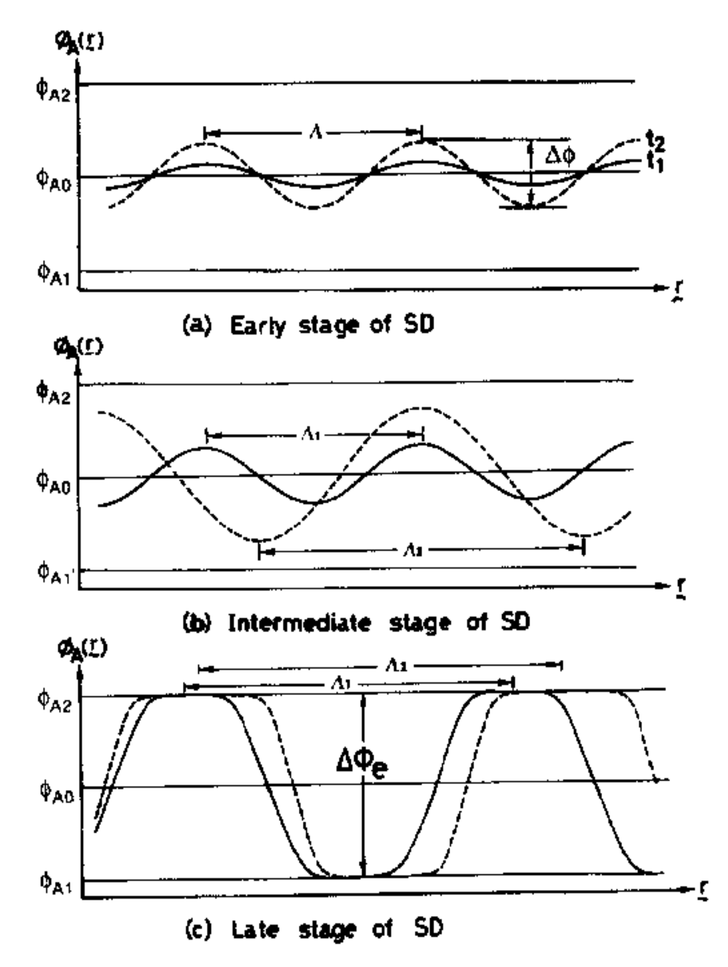


图 6-7 在亚稳相分离的(a)初期,(b)中期,和(c)后期阶段组成涨落随时间演变的示意图。ϕ_{A1}和ϕ_{A2}分别是在温度 T_1 时富 A 和富 B 微区的平衡组成(见图 6-3)[引自 Hashimoto 等,(1986a)]

与在两相状态的状态Ⅰ的 SD 初期阶段相关的浓度涨落(见图 6-3)。在这个最初期阶段，时间分辨的弹性散射实验可能表现出下述随时间演变的行为:散射最大值有时可能出现在散射矢量 $\boldsymbol{q}_m$ 于温度骤降之后。如下面将要描述的，这一 q_m 可能随时间降低到与初期阶段有关的 $q_m(0)$值，这一阶段的研究需要今后的工作。

在初期阶段 SD(a)，涨落的增长稍具非线性，于是它可以用基于线性化理论(Cahn，1965)的预计来很好地近似。涨落的主要模式的波数 $q_m(t)$或波长 $\Lambda(t)=2\pi/q_m(t)$是个常数，不依赖于时间 t。于是，

$$2\pi/\Lambda(t) = q_m(t) = q_m(0)t^{-\alpha} \tag{6-17}$$

其中，$\alpha \cong 0$，不依赖于时间的常数 $q_m(0)$由平均场理论(de Gennes，1980; Binder，1983，1991)给出，对于对称的聚合物共混物

$$q_m(0) = (3/2)^{1/2} R_{g0}^{-1} \varepsilon_T^{1/2} \tag{6-18}$$

• p. 266 •

对于 q-模式的组成涨落的振幅 $\Delta\phi_q$ 随时间和依赖于 q 的增长速率 $R(q)$按指数增长。

$$\Delta\phi_q(t) \sim \exp[R(q)t] \tag{6-19}$$

这里有 q_m 或 Λ 的主要模式的 $\Delta\phi(t)$得自

$$\Delta\phi(t) \sim \exp[R(q_m)t] \tag{6-20}$$

在中期阶段(b)，非线性对空间组成涨落的时间演变的影响(Langer 等，1975;Gunton 等，1983)随时间变得越来越重要。结果，涨落的生长为模式-模式耦合效应所控制，后者已用称为依赖于时间的 Ginzburg-Landau(TDGL)方程的非线性时间演变方程(如见 Ma，1976)处理过。图形的生长包括 $\Delta\phi(t)$的继续增长，以及 Λ 随时间的增长或 q_m 随时间的降低。$\Lambda(t)$随时间的变化可以用方程(6-17)来描述，但是 $\Delta\phi(t)$随时间的变化偏离方程(6-20)所预计的，变得慢于按指数增长所预计的。

在后期阶段(c)，微区的局部组成达到平衡组成 ϕ_{A1} 和 ϕ_{A2}(图 6-3)，于是涨落 $\Delta\phi(t)$也达到 T_1 时的平衡值 $\Delta\phi_e$(图 6-7)。在两个共存的微区(富 A 和富 B)之间的界面估计在中期阶段的末尾或后期阶段的开头是确定的(Hashimoto 等，1991b; Jianai 等，1990，1991)。一般来说，至少有三个依赖于时间的长度参数 $\Lambda(t)$，$R_m(t)$和 $t_I(t)$，它们表征图 6-8中所示意的图形增长，在图 6-8 中，组成涨落 $\Delta\phi(t)$在这一阶段基本达到随 t 的恒定值($\Delta\phi_e$)。界面可能是波浪形的，它用界面曲率的平均半径 $R_m(t)$来表征。界面也可能是扩散的，可用下式定义的特征界面厚度来表征：

$$t_I \equiv \Delta\phi_e / |d\phi_A/dz|_{\phi_{A0}} \tag{6-21}$$

• p. 267 •

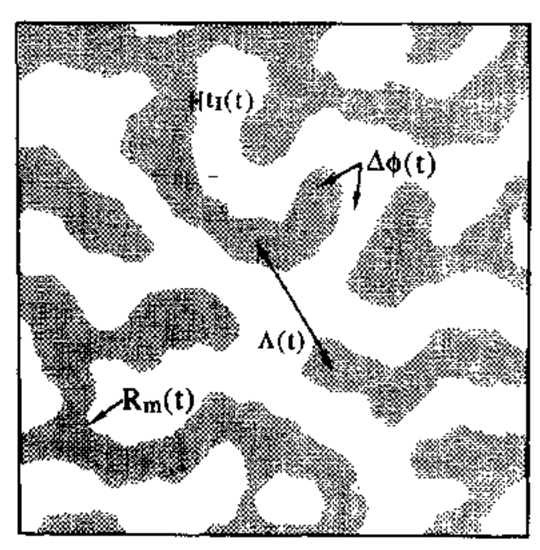


图 6-8　在亚稳相分离的后期阶段的图形，描述图形的时间演变的特征参数 $\Delta\phi(t)$，$\Lambda(t)$，$t_I(t)$和 $R_m(t)$的示意图。$\Delta\phi(t)$和 $\Lambda(t)$如图 6-7 定义的，$t_I(t)$和 $R_m(t)$分别是弯曲界面的特征界面厚度和平均半径[引自 Hashimoto 等(1991b)]

这里，z 是垂直于界面的局部坐标。

至今为止，已经用减少或粗化图形的细节信息，来集中研究图形整体方面的时间演变，如 $t_1(t)$ 和 $R_m(t)$，以及 $\Lambda(t)$。这样，图形生长的特征已经用动力学的自相似或动力学的标度假设从整体上讨论过了，它包括

$$\phi_A(\boldsymbol{r}/\Lambda(t_1);t_1) = \phi_A(\boldsymbol{r}/\Lambda(t_2);t_2) = \phi(\boldsymbol{l}) \tag{6-22}$$

一个显然简化过的图形生长的图像，这里，$\phi(\boldsymbol{l})$ 是不依赖于时间的标度函数，其简并矢量 $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}/\Lambda(t)$。在后期阶段，产生方程(6-22)关系或在下一节(6.3.2节)的方程(6-31)的标度结构因子 $F(x)$ 的动力学自相似生长可以从实验上来证实。

至此为止，我们对聚合物共混物和小分子混合物的讨论均局限于总体结构因子随时间的演变。然而，正如 $t_1(t)$ 和 $R_m(t)$ 所表明的，应该更注意细微的界面结构随时间的演变。在6.6节将顺这条线作一些讨论。

6.3.2 标度假设、动力学自相似和它们的实验验证

图形的生长可以在真实空间和倒易空间中从实验上加以分析。真实空间的分析包括光学和电子显微图像的图形分析，以获取关于 $\phi_A(r,t)$，$\Lambda(t)$，$R_m(t)$ 等的信息(McMaster，1975)。目前，用电子显微术对聚合物共混物的实时分析或在位分析尚不成熟。用光学显微术的实时分析和在位分析在某些情形下受到空间分辨率低和图像反差小的局限。倒易空间的分析包括用诸如SANS，SAXS，和LS的散射方法的图形分析。

• p. 268 •

除了在临界点附近的简单液体混合物的情况下，对于大多数小分子体系(如金属合金和无机玻璃)都成功地使用了时间分辨的SANS和SAXS进行倒易空间分析。对简单液体混合物，用了时间分辨的LS。聚合物混合物中的图形具有大的长度标尺，这显然来自于大的分子尺寸 R_{g0} 或 ξ_0[参见方程(6-2)至(6-5)]。因此，LS方法和用Bonse-Hart型照相机(Bonse 和 Hart，1966，1967；Schwahn 和 Yee-Madeira，1987)实现的超小角SANS和SAXS方法就显得非常重要，或者说LS，SANS和SAXS的结合使用能对图形的空间-时间组成提供完整的表征(Hashimoto 等，1989e；Jinnai 等，1990，1991)。图形随时间的变化为散射强度 $I(q,t)$ 随时间的变化所表明，例如对于在三维空间中的各向同性图形，

$$I(q,t) \sim \langle \eta^2(t) \rangle \Lambda^3(t) S(x) \tag{6-23}$$

有

$$x = q(t)/q_m(t) \tag{6-24}$$

式中，q 为散射矢量的大小，由下式所定义：

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$$

θ 和 λ 分别是辐射在介质中的散射角和波长。方程(6-23)对于各向同性的图形是适用的。对于在三维空间中的各向异性的图形，Λ 和 q 应该用矢量来代替，

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{q},t) \sim & \langle \eta^2(t) \rangle \Lambda_1(t)\Lambda_2(t)\Lambda_3(t) \\ & S[q_1\Lambda_1(t),q_2\Lambda_2(t),q_3\Lambda_3(t)] \end{aligned} \tag{6-25}$$

式中，$\Lambda_K(t)$ 和 q_K 分别是沿笛卡尔坐标的一个轴的矢量 $\boldsymbol{\Lambda}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 的分量。$\langle \eta^2(t) \rangle$ 是与 $\Delta\phi_A(\boldsymbol{r},t) \equiv \phi_A(\boldsymbol{r},t) - \phi_{A0}$ 相关联的散射反差的均方涨落，是我们体系的有序参数，即一个组分(如A)的依赖于时间的局部组成的涨落。$S(x)$ 是描述图形形状随时间变化的标度函数。如果

图形(形态)的形状和详细的统计性质随时间变化，$S(x)$也随时间变化，但是如果它们不随时间变化，$S(x)$就不依赖于时间，称为普适标度函数。在后一种情况下，图形可以用各向同性情况的单一依赖时间的长度参数 $\Lambda(t)=2\pi/q_m(t)$来标度。有单一长度参数的动态标度假设(Binder 和 Stauffer，1974；Binder，1977)只在三个长度参数有同样的时间依赖性的情形时

$$\Lambda(t) \sim R_m(t) \sim t_1(t) \sim t^{\alpha} \tag{6-26}$$

或两个长度参数 $\Lambda(t)$和 $R_m(t)$有同样的时间依赖性，而剩下的一个参数对时间 t 是常数(t_{1e})，也即

$$\Lambda(t) \sim R_m(t) \sim t^{\alpha},\ t_1 = t_{1e} \tag{6-27}$$

才严格成立。

如后面将显示的(在 6.5.2 和 6.6 节中的图 6-12，图 6-13 和图 6-15 至图 6-18)，对于守恒的有序参数体系，$S(x)$在 $x=1$ 时有最大值，因为 $I(q)$在满足方程(6-17)的 $q=q_m$ 时有一个最大值。应该注意，在本章我们是在处理守恒的有序参数体系，满足

$$\int \Delta\phi_K(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \quad (K = \mathrm{A} \text{ 或 } \mathrm{B})$$

于是，组成涨落的主要模式的波数随时间的变化可以用峰散射矢量 $\boldsymbol{q}_m(t)$随时间的变化来确定。峰强度 $I_m(t)$随时间的变化从方程(6-23)由下式给出

• p. 269 •

$$I_m(t) \equiv I(q = q_m, t) \sim \langle \eta^2(t) \rangle \Lambda^3(t) S(1) \sim t^{\beta} \tag{6-28}$$

于是，$I_m(t)$包含对 $\Lambda(t)$，$\langle \eta^2(t) \rangle$和 $S(1)$的信息。后两个量在中间阶段随时间 t 变化，但在动态标度假设成立的后期阶段变得基本不依赖于时间 t。在这后期阶段，$I_m(t) \sim \Lambda^3(t) \sim t^{\beta}$，给出标度指数 α 和 β 之间的下述关系[方程(6-17)和(6-26)]

$$\beta = 3\alpha \tag{6-29}$$

而在中期阶段$\langle \eta^2(t) \rangle$随时间显著增大，因此我们预计有下述关系

$$\beta > 3\alpha \tag{6-30}$$

在 T 时的标度结构因子(Binder 和 Stauffer，1974；Binder，1977)$F(x,T)$定义为

$$F(x;T) = I(x;T)q_m^3(t;T) \tag{6-31}$$

在这个情况时，方程(6-24)中的 x 通过 $q_m(t;T)$也依赖于 T。从方程(6-23)可见，结构因子 $F(x;T)$正比于 $S(x)$，

$$F(x;T) \sim \langle \eta^2(t) \rangle S(x) \tag{6-32}$$

在中间阶段，$\langle \eta^2(t;T) \rangle$随时间 t 而增长，而 $S(x)$能随 t 变化。这儿，$F(x;T)$依赖于 t，于是，不再普适于 t。然而，在动力学标度假设成立的后期，$\langle \eta^2 \rangle$和 $S(x)$不再依赖于时间，于是 $F(x,T)$就变为普适于时间 t。

在把 $F(x;T)$作为 T 的函数来讨论时，可以方便地将 $F(x;T)$进一步与依赖于温度的$\langle \eta^2(t,T) \rangle$简并，

$$\langle \eta^2(t) \rangle \sim \int_{q'}^{q''} I(q,t;T)q^2\mathrm{d}q \tag{6-33}$$

式中，q'和 q''是 q 的下界和上界，在这个界外，$I(q,t,T)q^2$ 实际上趋于零。如果，图形是用依赖于时间和温度的单一长度参数 $q_m(t;T)^{-1}$标度的，则简并的标度结构因子 $\overline{F}(x;T)$简

单地依赖于标度函数 $S(x)$，也即

$$\overline{F}(x;T) \equiv F(x;T) \Big/ \int_{q'}^{q''} I(q,t;T) q^2 \mathrm{d}q \sim S(x) \tag{6-34}$$

并且，变得普适于 t 和 T。

6.3.3 复杂因素

当图形的增长与物理化学反应耦合时，它就变得复杂或是变化剧烈了(Hashimoto，1992)。在图形生长中发生结晶(Inaba 等，1986，1988)或玻璃化(Hashimoto 等，1984)的某些阶段，它将锁定，产生锁定的非平衡图形(如在 6.8.1 和 6.9 节中将讨论的"物理锁定")。对于一些非临界混合物(Hashimoto，1988b；Takenaka 等，1989)，即使没有物理化学变化(见 6.7 节)也会发生"自发锁定"。图形的生长也会被诸如至少一个微区的交联那样的化学反应所锁定(见 6.9 节的"化学锁定")(Hashimoto 等，1989d)。图形的生长也受诸如剪切流动和剪切变形的施加的力学场的强烈影响(见 6.10 节)。亚稳相分离与另一种称为微相转变的液-液相转变相关，这时至少一个组分是嵌段共聚物(Mori 等，1987；Tanaka 和 Hashimoto，1988；Hashimoto 等，1988)。在两种取向过程之间的相互作用会提供图形生长的许多变化(见 6.8 节)。

· p. 270 ·

6.4 亚稳相分离的初期阶段

此处，我们集中于在 $qR_g \ll 1$ 的小 q-区域中浓度涨落的时间演变，在这区域中 Onsager 动力学系数 $\lambda(q)$ 不依赖于 q。如线性化理论预计的，SD 初期阶段的特征总结如下：

(i) 方程(6-17)中的 $q_m(t)$ 不依赖于时间，即 $\alpha = 0$。

(ii) 如方程(6-19)所给出的，浓度涨落随时间按指数增长。在这初期阶段，从初始温度 T_0 淬火后，在给定的相分离温度 T 下，散射强度 $I(q,t;T)$ 随时间的变化通常由下式给出：

$$I(q,t;T) = [I(q,t=0;T) - I(q,t=\infty;T)] \times \exp[2R(q;T)t] + I(q,t=\infty;T) \tag{6-35}$$

方程(6-35)考虑了热噪声对 $I(q,t;T)$ 的贡献(Cook，1970；Binder，1983)。$I(q,t=0;T)$ 是初始散射强度，$I(q,t=\infty;T)$ 是与 T 时的原有结构因子相联系的散射强度。线性化理论忽略了 $I(q,t=\infty;T)$ 对 $I(q,t;T)$ 的贡献。

(iii) 小的 q 区域的增长速率 $R(q)$ 为

$$R(q;T) = D_{app}(T) q^2 [1 - q^2/q_c^2(T)] \tag{6-36}$$

式中，$D_{app}(T)$ 和 $q_c^2(T)$ 是表征 SD 初期阶段的参数。这些参数可以从所谓的 Cahn 图得到，图中 $R(q)/q^2$ 随 q^2 线性变化。D_{app} 是相互扩散系数或集合扩散系数，$q_c(T)$ 是满足下列条件的交叉 q

$$R(q;T) \geq 0 \quad \text{for} \quad q \leq q_c(T) \tag{6-37a}$$

$$R(q;T) < 0 \quad \text{for} \quad q > q_c(T) \tag{6-37b}$$

和

$$q_c(T) = \sqrt{2}\, q_m(0;T) \tag{6-38}$$

式中，$q_m(0;T)$由方程(6-18)给出。在大的q区域中$\lambda(q)$的q依赖性变得重要了，这时的$R(q;T)$的行为首先由Pincus(1981)和Binder(1983)在理论上作了处理，然后由Higgins等(1989)和Schwahn等(1990)从实验上作了处理。

(iv)对于$N_A=N_B=N$的对称共混物，当Ginzburg准则(Binder，1984)

$$\epsilon_1 > 1/N \tag{6-39}$$

得到满足时，平均场近似有效。显然，这个近似对于有大的N的聚合物来说是好的。在这时，D_{app}和$q_m^2(0)$由方程(6-7)和

$$2q_m^2(0;T) = q_c^2(T) = \xi_0^{-2}\epsilon_T \tag{6-40}$$

给出。从平均场行为到动力学Ising普适性行为的过渡由Schwahn等(1987a，1987b，1991)和Bates等(1990)在$\epsilon_1<1/N$的临界点附近作了研究。

Okada和Han(1986)及Sato和Han(1988)研究了对PS/PVME混合物在SD初期阶段热涨落对$I(q,t;T)$的影响，发现只有对于小的$\Delta T(\Delta T\equiv|T-T_c|)$在小的$q\ll q_c$时影响才是显著的，典型的是$\Delta T$小于0.4K。对聚合物共混物进行的大多数实验都有大的ΔT，这个影响就不显著了，于是方程(6-35)简化为

$$I(q,t;T) = I(q,t=0;T)\exp[2R(q;T)t] \tag{6-41}$$

· p. 271 ·

上述(i)至(iv)的预计多多少少已在实验上得到证实(如见Higgins等，1989和Hashimoto的综述，1987b，1988a，1988b；Nose，1987；和Han，1988)。然而，还值得作下面这些特别说明。

(a)有一篇报道(Bates和Wiltzius，1989)说，即使在初期阶段，从散射峰直接观察到的$q_m(t)$随t线性下降，这与线性化理论相矛盾。但是，在$t=0$时$q_m(t)$的极限值定量地服从方程(6-4)和(6-40)。

(b)已报道的许多实验结果是，在平均场区域由散射峰位置直接得到的或由Cahn图间接得到的$q_m(0;T)$同由方程(6-4)和(6-40)作的理论预计(Sato和Han，1988；Hill等，1985a，1985b)并不很好相符。我们的$q_m(0;T)$实验数据远远小于理论值，为其的1/2～1/5(Hashimoto等，1986b；Takenaka等，1987；Onuki和Hashimoto，1989)。

SD的初期阶段只在共混物达到两相平衡所需的整个时间中占一小部分。在由

$$\tau = t/t_c(T) \tag{6-42}$$

定义的简并时间τ中(式中的$t_c(T)$是共混物在T时的特征时间[方程(6-6)])，早期阶段近似地进行到$\tau=2$(Hashimoto，1988a)。虽然，SD的早期阶段在简并时间标尺上只延续很短一段，但对于聚合物共混物在真实时间标尺上它能延续很长一段时间，因为正如6.2.1节中所讨论过的$t_c(T)$是非常大的。这一情况非常有利于在SD的最初期阶段到初期阶段中的定量研究。

如果预见到在某些情况下在SD初期阶段发生的浓度涨落可能被某些阻碍聚合物分子平动扩散的过程锁定，那么初期阶段研究的意义也可以被实现。当$\Delta\phi$随时间t增大时，可能发生诸如玻璃化、结晶、氢键等分子间相互作用、凝胶化等过程，它们阻碍扩散并由此阻止涨落的进一步增长(见6.8.1和6.9节，物理锁定)。

6.5 在亚稳相分离偏后期阶段自组装结构的生长

在本节我们对近临界混合物，也即临界组成 $\phi_{AO} \simeq \phi_{AC}$，在 SD 的偏后期阶段(即中期和后期阶段)的结构自组装进行讨论。

6.5.1 $I_m(t;T)$和 $q_m(t;T)$的标度分析

这里我们讨论由 Chou 和 Goldburg(1979)对临界点附近的简单液体混合物提出的标度假设的有效性。假定在各个温度 T 得到的 I_m 和 q_m 随时间的变化可以用依赖于温度的相关长度 $\xi(T)$和相互扩散系数 $D_{app}(T)$来标度。那么，简并波数 $Q_m(\tau)$定义为

$$Q_m(\tau) = q_m(\tau)\xi(T) \tag{6-43}$$

如果把在各个 t 和 T 得到的数据 $q_m(t;T)$按方程(6-6)和(6-42)所定义的对简并时间 τ 作图，它们应该落在一条主曲线上。同样，简并散射强度 $\tilde{I}_m(\tau)$定义为

$$\tilde{I}_m(\tau) = I_m(t;T)\xi^3(T) \Big/ \int_{q_1}^{q_u} I(q,t;T)q^2 \mathrm{d}q \tag{6-44}$$

• p. 272 •

从 $I(q,t;T)$在各个 t 和 T 得到的数据 $\tilde{I}_m(\tau)$对 τ 作图，它们应该落在一条主曲线上。

在简单液体的二元混合物中，由静态和动态光散射在随 T 变化的单相态确定 $\xi(T)$和 $D_{app}(T)$(Chu 等，1969；Gulari 等，1972)。然后，用下述标度定律用外推法得到在一给定相分离温度 T 的数值，

$$\xi(T) = \xi_0 |\epsilon_T|^{-\nu} \tag{6-45}$$

和

$$D_{app}(T) = D_c |\epsilon_T|^{\gamma} \tag{6-46}$$

方程(6-2)和(6-7)对应于平均场近似，$\nu=1/2$ 和 $\gamma=1$。注意，对 $\epsilon_T<1/N$ 的临界区域，三维动力学 Ising 模型[见方程(6-32)]给出 $\gamma=1.26$ 和 $\nu=0.63$(Gunton 等，1983)。

对于具有足够慢的 SD 动力学的聚合物共混物，$\xi(T)$和 $D_{app}(T)$可以用分析 SD 初期阶段直接确定，即从 $R(q)/q^2$ 对 q^2 的 Cahn 图确定。Snyder 和 Meakin(1983)提出使用 $q_m(0;T)^{-1}$确定 $\xi(T)$，即

$$q_m(0;T) = 1/\xi(T) \tag{6-47}$$

于是，

$$Q_m(\tau) = q_m(\tau)/q_m(0;T) \tag{6-48}$$

• p. 273 •

式中，τ 由方程(6-42)给出。在本综述全篇上下我们都遵循这一实践。然而，我们应该注意最初的标度假设中使用的 $\xi(T)$应该对应于线性化理论中的 $q_c(T)^{-1}$[方程(6-2)]，这使得 $t_c(T)$差一倍和 τ 差 1/2(Hashimoto 等，1986b)。

• p. 274 •

在下面我们给出一个 SBR1/PB19 50/50 重量比组成的近临界混合物在 $\epsilon_T \simeq 1$ 的深度淬火时标度假设的实验研究(Izumitani 等，1990)。图 6-9 示出在 60℃时光散射分布随时间的演变，这里散射强度(任意坐标)是对散射矢量 q 作图，时间按(a)到(c)的顺序推

移。SBR1 是苯乙烯与丁二烯无规共聚物，PB19 是聚丁二烯(PB)，它们的特性示于表 6-3。图 6-10 示出在 $T=40\sim110$℃的 SD 的 $q_m(t;T)$ 对时间的双对数图(a)和 $I_m(t;T)$ 对时间的双对数图(b)。在这个温度区间还是 $\epsilon_1\simeq1$。显然，温度越高，通过 SD 的自组装速率越快，使 $q_m(t;T)$ 降低得越快，$I_m(t;T)$ 增加得越快。图 6-11 示出简并量 Q_m 和 $\tilde{I}_m$ 随简并时间 τ 变化的双对数图。发现对各个 t 和 T 得到的 $q_m(t;T)$ 和 $I_m(t;T)$ 数据落在简并图中各自的单一主曲线上。于是，起初为临界点附近二元液体混合物提出并检验的标度假设(Chou 和 Goldburg，1979)看来对自组装的总体图形也有效，甚至对于远离临界点的深度淬火也如此；温度影响图形总体生长的时间和空间标尺，但是生长机理和图形本身不随 T 变化(Izumitani 等，1990)。深度淬火的自组装相对来说仍是未探索过课题，因为它已超出了临界现象范围，也因为实验上的困难。

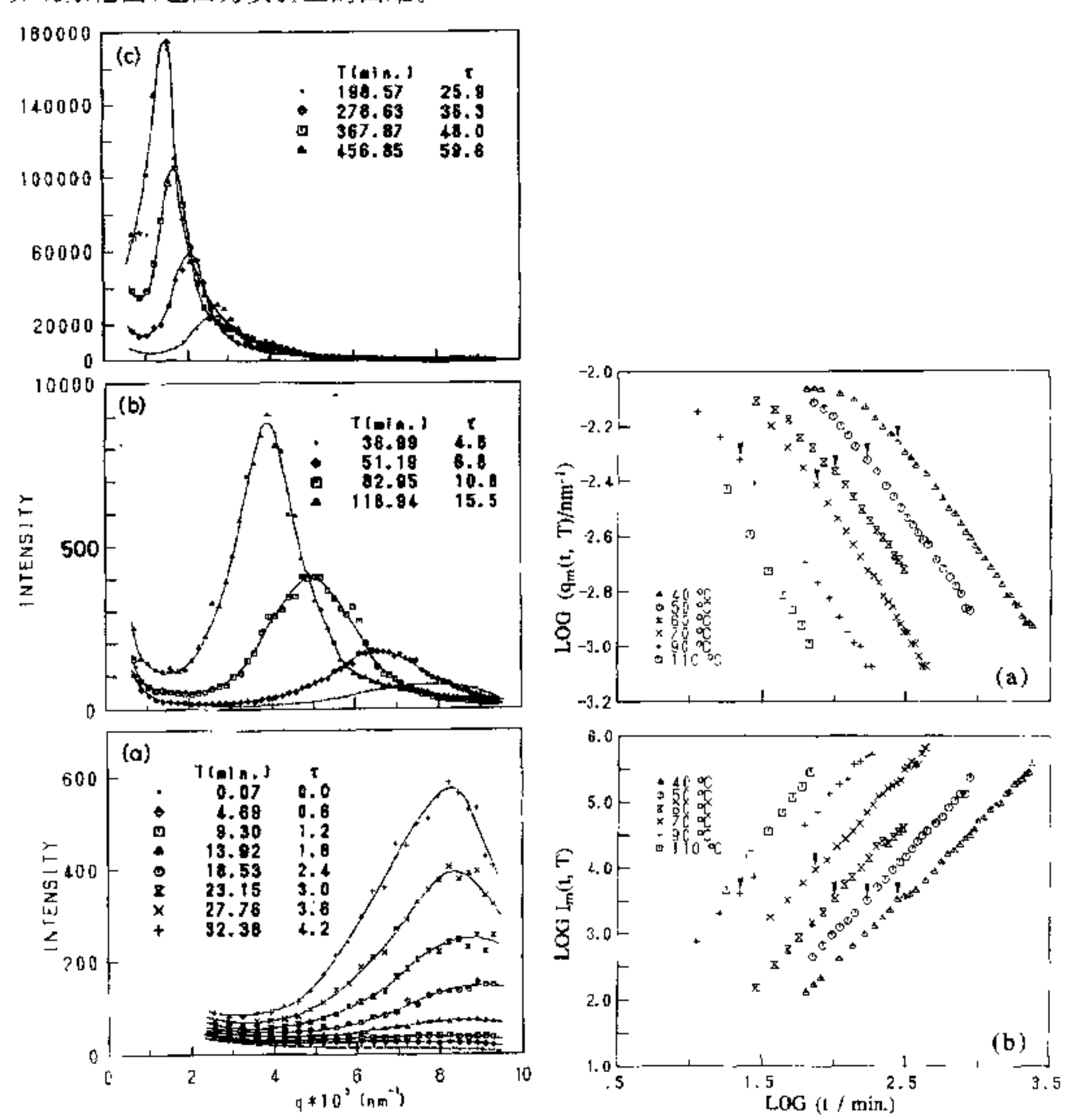


图 6-9　混合物 SBR1/PB19 50/50(重量组成)在 60℃($\epsilon_T\simeq1$)的 SD 初期至后期阶段的光散射图的时间演变。时间延续按(a)至(c)的顺序[Hashimoto 等(1989b)]

图 6-10　混合物 SBR1/PB19 58/42(重量组成)在各个温度 T 时散射峰 q_m(a)和 I_m(b)随时间的变化。箭头指示是从中期向后期阶段的过渡[引自 Izumitani 等(1990)]

表 6-3　第 6 章中有关聚合物的特性

试样编号	$M_w^a \times 10^{-4}$	M_w/M_n^b	微结构c(%)				备注
			1,2-	3,4	顺式-1,4	反式-1,4	
SBR1	11.8	1.1_6	61	—	16	23	苯乙烯-丁二烯无规共聚物 $w_{ps}=0.20^d$
SBR2	19.0	1.2_1	46	—	21	23	苯乙烯-丁二烯无规共聚物 $w_{ps}=0.15$
PB5.8	5.8	1.2	16	—	28	56	聚丁二烯
PB5.9	5.9	1.2_3	9	—	46	45	聚丁二烯
PB19	19.0	1.1_5	46	—	19	35	聚丁二烯
PB55	54.6	1.0_2	—	—	—	—	聚丁二烯
PB122	122	1.0_7	—	—	—	—	聚丁二烯
PB273	273	1.2_5	—	—	—	—	聚丁二烯
PS	21.3	1.4_1		—	—	—	聚苯乙烯
PI11	10.5	1.3	—	7.6	72.3	20.2	聚异戊二烯
PI55	54.6	1.0_2	-	8.9	74.9	16.2	聚异戊二烯
HK-5	23	1.2_5	38±1	59±2	3±1	—	苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 $w_{ps}=0.29^d$
BSI 9	22.4^e		38±1	59±2	3±1	—	苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 $w_{ps}=0.67^d$
HY-12	60.3	1.1_6	38±1	59±2	3±1	—	苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 $w_{ps}=0.52^d$
PP	23.5	4.1	—	—	—	—	全同立构聚丙烯
EPR2	14.9	2.5	—	—	—	—	丙烯-乙烯无规共聚物 $w_E=0.73^f$
PPO	4.3	3.6_4	—	—	—	—	聚苯醚

a 重均分子量；b 多分散指数；c 在聚合物中丁二烯或异戊二烯单元的微结构；d共聚物中苯乙烯单体的重量分数；e 数均分子量；f 共聚物中乙烯单体的重量分数。

标度分析需要准确确定 $q_m(0;T)$ 和 $D_{app}(T)$，或关于它们的信息。这二者，尤其是前者，并不总是易于做到的(见 6.4 节)。Fujita 等(1989)提出了一种标度的新方法，适用于含有一个未知量[如 $q_m(0;T)$]的体系。

• p. 275 •

标度假设同样为许多实验工作证明是成立的(Nojima 等，1982；Snyder 和 Meakin，1983；Hashimoto 等，1986b；Yang 等，1986a；Inaba 等，1986；Kyu 和 Saldanha，1988；Take-

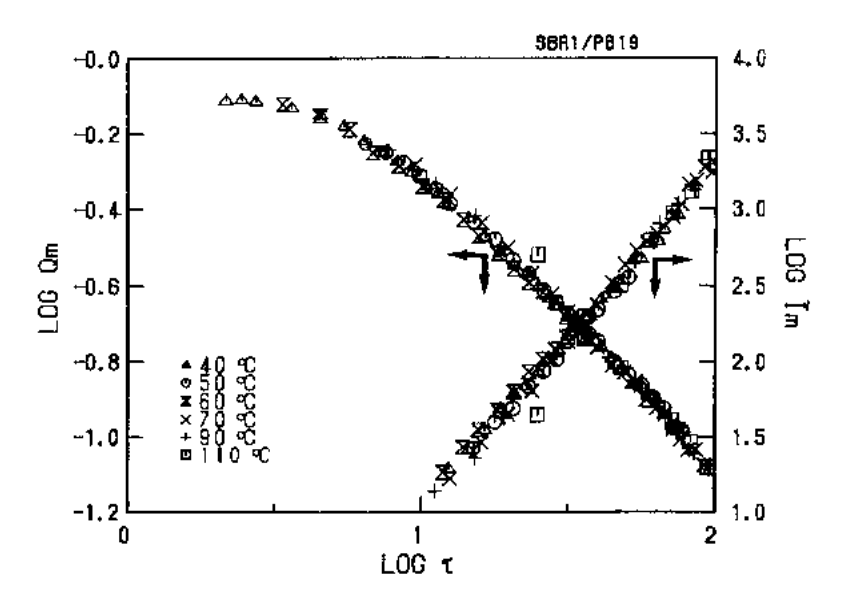


图 6-11 混合物 SBR1/PB19 58/42(重量组成)的简并 Q_m 和 I_m 随简并时间 τ 的变化。箭头指示的是中期与后期阶段之间的交叉[引自 Izumitani 等(1990)]

naka 等,1989)。但是,有一篇报道明确地宣布标度假设是不成立的(Bates 和 Wiltzius,1989)。于是,对许多聚合物共混物体系试验这一假设仍然重要。

6.5.2 结构因子 $F(x)$的标度分析:总体特征

对许多聚合物共混物也进行了散射函数 $I(q,t;T)$的标度分析(Hashimoto 等,1986a,1989b,1991b;Takahashi 等,1986;Tomlins 和 Higgins,1989;Bates 和 Wiltzius,1989;Nose,1989;Takenaka 等,1990;Takenaka 和 Hashimoto,1992;Kyu 和 Saldanha,1990;Kyu 和 Lim,1990b;Lee 和 Kyu,1990),以精密地检验动力学标度假设,概念和标度结构因子的详细的理论函数形式(Binder 和 Stauffer,1974; Binder,1979;Furukawa,1978,1979,1984,1986)。

图 6-12 示出了与图 6-10 和图 6-11 同样的聚合物共混物在 40℃时的 SD 后期阶段标度结构因子随时间的变化(Takenaka 等,1990)。时间依(c)部分往(a)的顺序推移,标度结构因子 $F(x)$对简并散射矢量的线性标尺作图。(c)部分包括 t 从 64.9 到 220.9min 或 τ 从 1.9 到 6.6 的时间标尺,对应于中间阶段,并给出 $\beta>3\alpha$。这里,$F(x)$对 t 不是普适的,它随时间而增加并且变得尖锐。在 40℃时的特征时间 t_c 对这一共混物是 2000s。(b)和(a)部分分别覆盖时间标尺 t 从 220.9 到 500min 或 τ 从 6.6 到 15.0,和 t 从 500.6 到 1693.7min 或 τ 从 15.0 到 50.8,于是分别对应于从中期阶段末尾向后期阶段开始延伸的阶段,和后期阶段。在这一时间标尺中,$F(x)$基本上变得普适于时间,完全符合 Furukawa 的标度函数之一(Furukawa,1989)。

· p. 276 ·

$$F(x) = x^4/(3/2 + x^{10}) \tag{6-49}$$

在这一节开始时所叙述的文献中也报道了一系列相似的实验结果。

于是,聚合物共混物符合对低分子量混合物所发现的普适特征(Komura 等,1984,

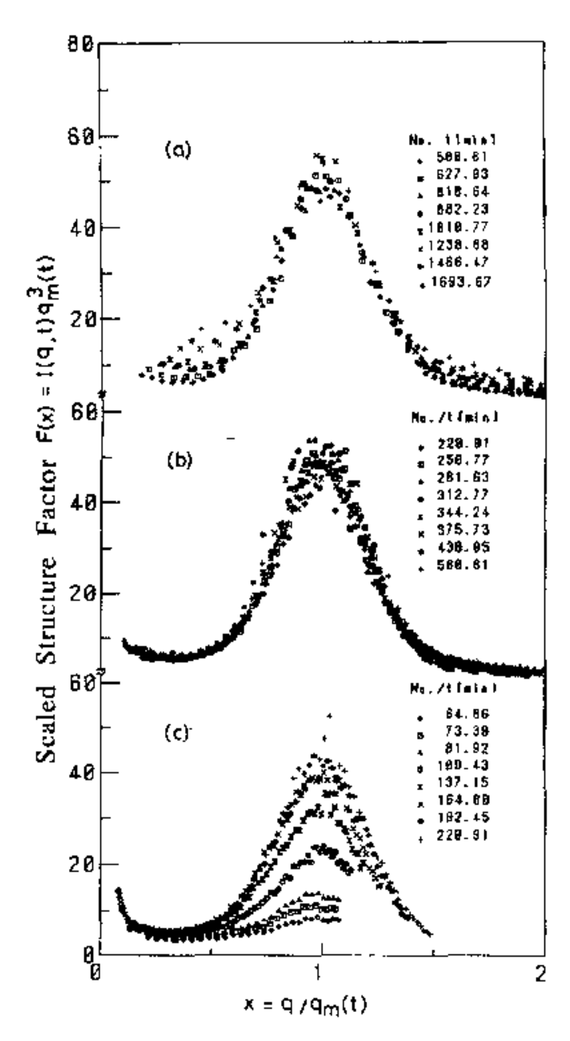


图 6-12 混合物 SBR1、PB19 58/42(重量组成)在 40℃时的标度结构因子 $F(x)$。时间按(c)部分向(a)部分的顺序推移。在(c)部分中,$F(x)$随时间的推移单调增大,但在(a)和(b)部分基本上不随时间变化。真实时间除以 $t_c=2000s$ 得到简并时间 τ[引自 Takenaka 等(1990)]

1985):(i)$\tilde{I}_m(\tau)$和 $Q_m(\tau)$普适于 T,(ii)在后期阶段,$F(x)$普适于 t。在这一意义上,聚合物共混物的自组装只有在有长的时间标尺(t_c 长)和长的空间标尺[$\xi\sim1/q_m(0)$大]时才是唯一的,正如在 6.2.1 节讨论的。除了这些效应外,聚合物的真正特征将在 6.5.3 节中简要讨论。$I_m(\tau)$和 $Q_m(\tau)$详细的函数形式反映了取向机理,但对此的信息仍然有限,对许多聚合物共混物将来应该继续充分探索。$F(x)$唯一地描述了生长着的图形(微区结构)的形态。目前,也只是对有限的几个体系能给出 $F(x)$,因此,在将来的工作中应该对各种体系确定 $F(x)$。

· p. 277 ·

图 6-13 示出了在中期阶段结构因子随时间的变化。由于$\langle\eta(t)^2\rangle$的增加引起的 $F(x)$的强度增加可以在(a)部分看得很清楚,$F(x)$随时间 t 的锐化在(b)部分特别明显,其中标有 1 至 5 的 $F(x)$已用垂直平移叠加到 6 上。

6.5.3 聚合物标度量的独有特征

在小分子体系中,对各种混合物所得到的 $q_m(t;T)$数据随临界组成变得普遍适用,当用简并变量 Q_m 和 $\tilde{I}_m$ 对它们作图时,不再随某种材料而变化。对于接近临界组成的聚合物共混物,当(i)组成聚合物的 DP 改变(称为 N 支化)(Hashimoto 等,1986b;Hashimoto,1988a,b),(ii)小量溶剂加入混合物(称为 C 支化)(Hashimoto,1988a),和(iii)对应于组分均聚物的小量嵌段共聚物加入混合物中(称为 B 支化),(例如 A-B 型的双嵌段共聚物+A 均聚物+B 均聚物)(Izumitani 和 Hashimoto,1992),$Q_m(\tau)$表现出非普适性,在每一情况下,$Q_m(\tau)$对 T 是普适的。但在 DP 改变的后期阶段或是聚合物的浓度改变(C),或是嵌段共聚物的浓度改变(B),$Q_m(\tau)$表现出支化。甚至有这样的情况,$Q_m(\tau)$对于 T 表现出支化(Bates 和 Wiltzius,1989)。

图 6-14a 示出了 N 支化的例子,图中在 SBR1/PB 50/50 重量组成的混合物中在一给定的 $\tau(>2)$时,Q_m 趋于随 PB 的分子量增加而增加。而图 6-14b 示出了 C 支化的例子,图中在一给定的 $\tau(>2)$时,$Q_m(\tau)$趋于随聚合物的总浓度从重量组成 50%增加到 100%而增大。对于后期阶段行为如图 6-14a 所示的体系,其 SD 初期阶段由 Takenaka 等(1987)详

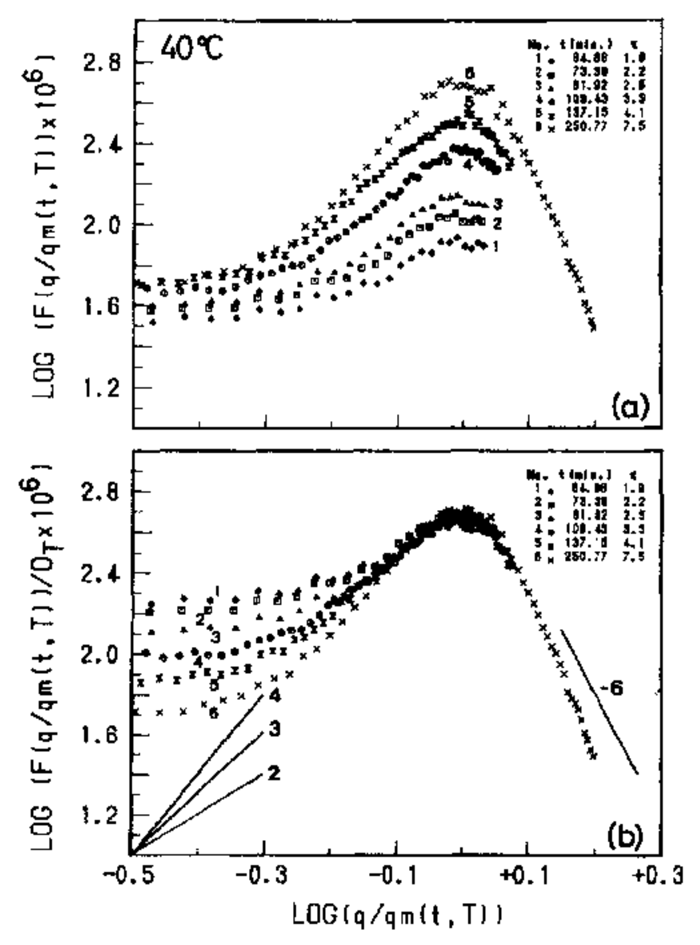


图 6-13　与图 6-12 同样的混合物在 40℃的 SD 中期阶段得到的标度结构因子 $F(x)$，以双对数坐标绘出(a)。(b)部分的图已垂直移动，并匹配到 $x-1$ 和 $\tau=7.5$。O_T 是垂直移动因子[引自 Takenaka 等(1990)]

细讨论过。在图 6-14b 所示的实验中，使用的聚合物是 SBR2 和 PB273，聚合物组成固定在重量比 50/50，0 至 50%重量组成的对苯二辛酯(DOP)作为共溶剂加入。在图 6-14a 中 SBR1/PB273 和在图 6-14b 中 SBR2/PB273(熔体)的指数 $\alpha\simeq1/2$ 可以用 Kawasaki 和 Sekimoto(1987)和 Furukawa(1988)提出的理论来解释。与 N 支化和 C 支化一样，B 支化也表现出在 $\tau>2$ 时 $Q_m(\tau)$ 趋于随嵌段共聚物量的增加而增大(Izumitani 和 Hashimoto，1992)。曾有人提出 N 支化和 C 支化由处于凝聚相的聚合物分子的缠结效应所引起(Onuki，1986；Hashimoto 等，1986b；Hashimoto，1988a，1988b)，而 B 支化估计是与在生长着的微区之间的界面处嵌段共聚物的局域化导致界面张力降低相联系的。即使在小分子体系中也可能通过加入作为组成组分的表面活性剂的第三种分子来看到 B 支化。

聚合物的另一特征可在标度结构因子 $F(x)$ 的精细结构中观察到(Hashimoto 等，1989b，1991b；Bates 和 Wiltzius，1989；Nose，1989；Takenaka 等，1990)或在高聚物非临界混合物的微区生长的自发锁定中观察到(Hashimoto，1988b；Takenaka 等，1989)。这些将在 6.6 和 6.7 节中分别讨论。

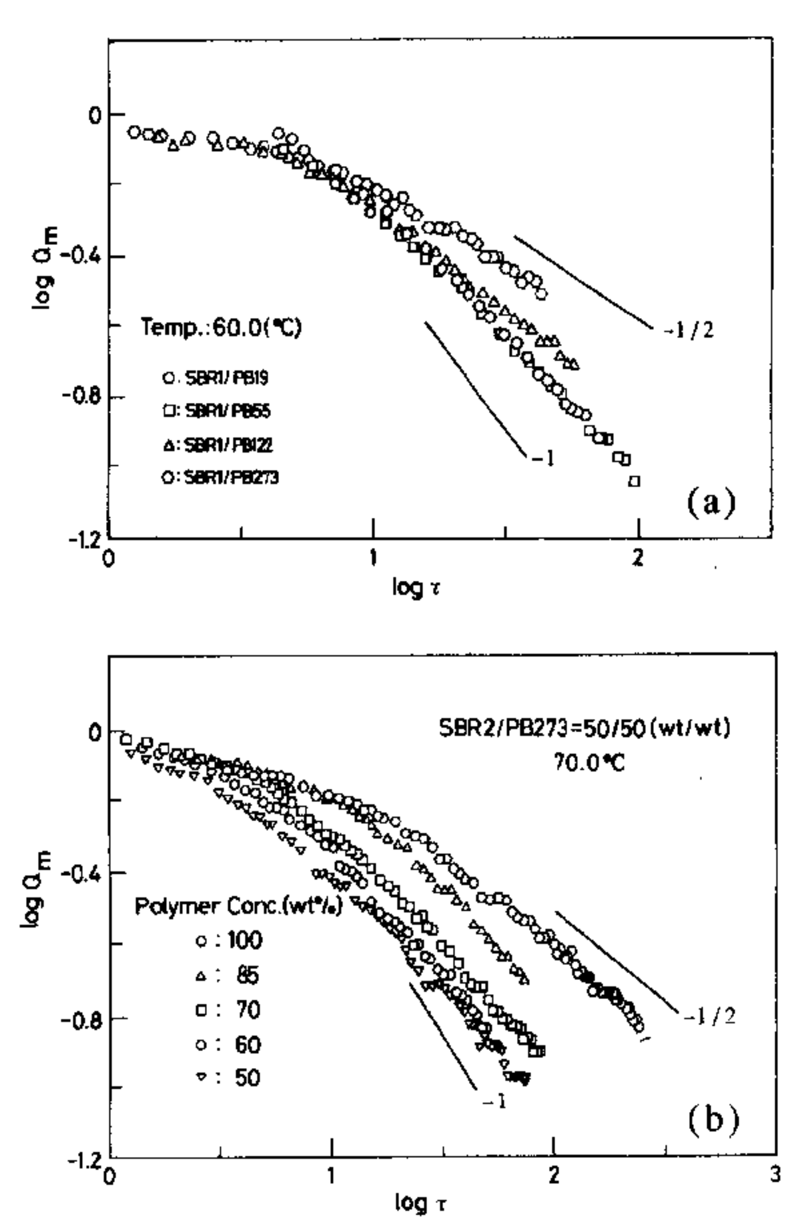


图 6-14 简并波数 Q_m 对简并时间 τ 的图，显示(a)SBR1 与不同 N 的 PB 的混合物在 60℃时的 N 支化，(b)在 DOP 中的 SBR2/PB273 50/50(重量组成)于 70℃的 C 支化。在(b)部分中聚合物的总浓度从 50%变到 100%[引自 Hashimoto(1988b)]

6.6 在标度结构因子 $F(x)$中的精细结构

· p. 278 ·

至今为止，标度结构因子 $F(x)$已经在聚合物和小分子两种体系中 x 的狭窄范围内($x \simeq 1$)研究过(Komura 等，1984，1985；Hashimoto 等，1986a；Takahashi 等，1986；Tomlins 和 Higgins，1989；Kyu 和 Saldanha，1990；Kyu 和 Lim，1990b；Lee 和 Kyu，1990)。取研究聚合物体系中图形生长的优点，以它们的远远大于和长于小分子体系的空间和时间标

尺，应该可能极为精确地研究 $F(x)$ 直到较高的 x 值。这样的研究使我们能够去探索图形生长的一个新方面，即图形的局部特征，如界面厚度和波动性随时间的变化。这基本上是至今为止尚未探索过的遗留课题，而在最近吸引了一些实验和理论研究(Hashimoto 等，1989b，1991b；Takenaka 等，1990；Takenaka 和 Hashimoto，1992；Bates 和 Wiltzius，1989；Nose，1989；Oono 和 Puri，1988a，1988b；Puri 和 Oono，1988；Shinozaki 和 Oono，1991；Ohta 和 Nozaki，1989；Chakrabarti 等，1989a，1989b；Hayakawa 和 Koga，1990；Koga 和 Kawasaki，1991；Koga 等，1992；Kawasaki 等，1992)。

· p. 279 ·

图 6-15 示出了表明在 x 值大时 $F(x)$ 的精细结构的几个典型例子(Takenaka 等，1990)。数据是由 SBR1/PB19 重量比 58/42 或体积比 57.2/42.3 在 40 到 60 C 得到的，这时 $\varepsilon_T \simeq 1$，也即强烈的分凝，在 SD 后期阶段在每个 T 的 τ 值从 10 左右到 50。在 x 的小范围中，$0.5 < x < 1.5$，正如图 6-12 所示的 $F(x)$ 基本上普适于 t 和 T。结构因子完全符合公式(6-49)的 Furukawa 的函数。然而，在较大的 $x > 1.5$ 时，观察到许多有趣的特征：

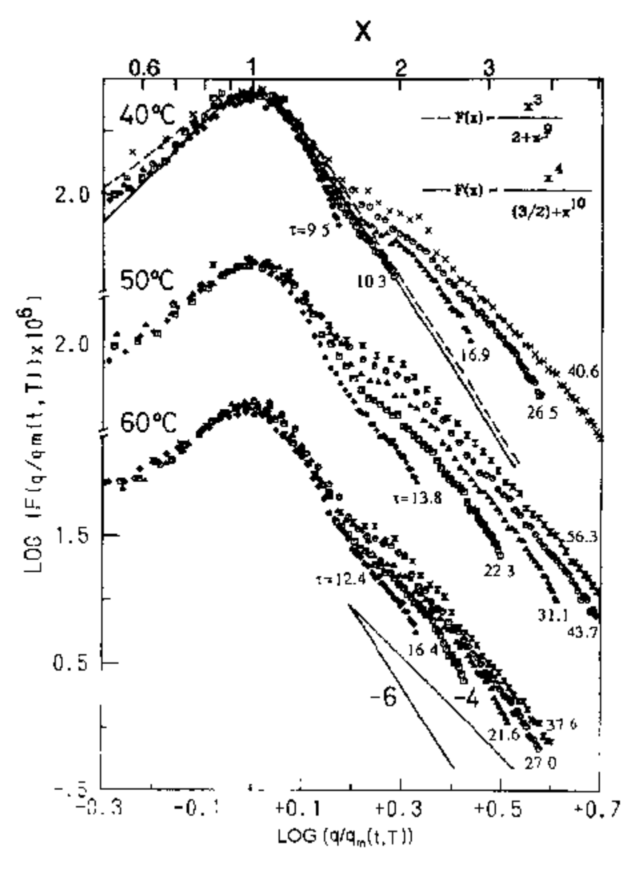


图 6-15 在 40 到 60 C 得到的 SBR1/PB19 体积比 57.2/42.3(重量比 58/42)在 SD 后期阶段的标度结构因子。它们显示了在 $x = q/q_m(t) = 2$ 和 3 时的精细结构及从 $q^{-n}(6 < n < 7.9)$ 到 $q^{-m}(m \simeq 4)$ 的动力学过渡和空间过渡。实线和虚线系按 Furukawa 理论绘出 [引自 Takenaka 等(1990)]

(i) $F(x)$ 不再普适于 t，而是随 t 增加，表明局部结构的随时间演变不能用表征总体结构随时间演变的单一长度参数 $1/q_m(t)$ 来标度。

(ii) 二级最大值或肩出现在 $x \simeq 2$ 的 $F(x)$ 中，

(iii)在大的 $x>2$ 时,$F(x)$有 x^{-n}的渐近行为,$n\simeq4$(Porod 散射)(Porod,1951,1952a,1952b)。换句话说,$F(x)$在 x_c 处对从 1 增大的 x 显示出交叉行为,

$$F(x) \sim x^{-n}$$
$$n \simeq \begin{cases} 6 \text{ for } x < x_c \\ 4 \text{ for } x > x_c \end{cases} \tag{6-50}$$

• p. 280 •

在图 6 16 也示出了在 DPB/HPI 体积比为 51/49 的混合物的 SD 后期阶段,在 ε_T 从 6.68×10^{-2}(在一小的淬火深度的微弱分凝)变到 7.61×10^{-1}(在一大的淬火深度的强烈分凝)的宽的温度范围内 $F(x)$的相似的精细结构。如同上面描述的 SBR1/PB19 的同样特性,在这一体系也能看到。除了在上面讨论到的特征(ii)稍有一点变化外,也即在 $x\simeq3$ 而不是在 $x\simeq2$ 时见到 $F(x)$的二级最大值或肩。应该注意到,DPB/HPI 的这个混合物的体积组成远比其它的更接近于 50/50。如果生长着的图形在局部上呈片层状,对这两个体系在特征(ii)上的区别就好理解了。片层结构在

$$x = m \quad (m;\text{integers}) \tag{6-51}$$

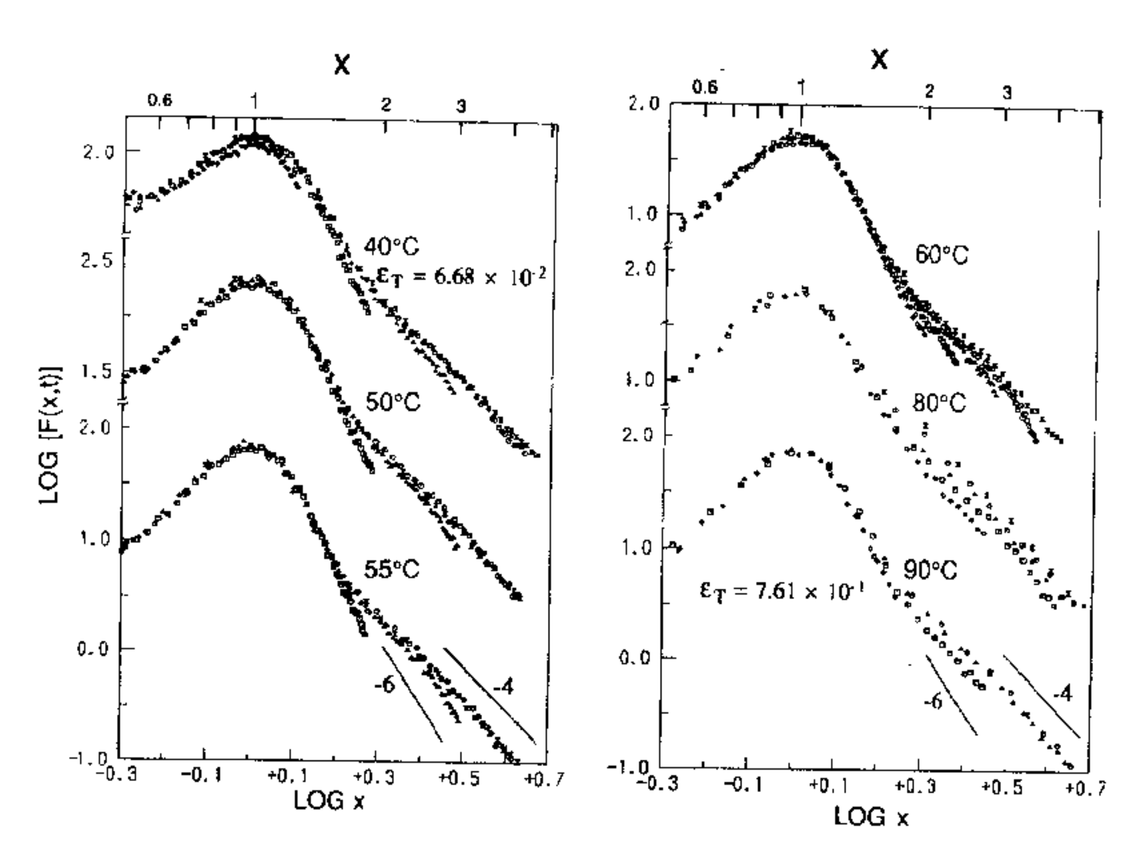


图 6-16　体积组成比为 51/49 的 DPB/HPI(DPB-20-103/HPI-15-136)在 40 至 90℃或 $\varepsilon_T=6.68\times10^{-2}$到 7.61×10^{-1}时在 SD 后期阶段的标度结构因子

处产生散射最大值,当下列条件满足时,第 m 级峰被抑制(Hashimoto 等,1980,1983),

$$m = (1/\phi) \quad (\text{integer}) \tag{6-52}$$

这里,ϕ 是一种片层的体积分数。于是,如同在 DPB/HPI 中一样,在 $\phi=1/2$ 时,第二级峰被抑制,而不是如 SBR1/PB19 中那样,$\phi=0.57$ 或 0.43。这样,图 6-15 和图 6-16 中示出

的结果意味着有长度标尺 $r<R_m(t)$ 的片层状图形，这里 $R_m(t)$ 是在 SD 后期阶段波浪状界面的平均半径(或相关长度)。用实空间分析来证实这一含义尚需今后的工作。

• p. 281 •

交叉行为(iii)是发生在 $q_{cr}=1/R_m(t)$ 或 $x_c=q_{cr}(t)/q_m(t)=\Lambda(t)/R_m(t)$ 时，并已在别处充分讨论过(Takenaka 等，1990)。

在大的 q 极限，Porod 定律成立，$I(q)$ 由下式给出(Takenaka 等，1990)

$$\lim_{q\to\infty} I(q) \sim \langle\eta^2\rangle\Sigma(t)q^{-4}\exp[-\sigma^2(t)q^2] \tag{6-53}$$

于是，在大的 x 极限时，标度结构因子 $F(x)$ 为

$$\lim_{q\to\infty} F(x) \sim \langle\eta^2\rangle\Sigma(t)q_m(t)^{-1}x^{-4}\exp[-\sigma(t)^2q_m(t)^2x^2] \tag{6-54}$$

这里，$\Sigma(t)$ 是单位体积中的界面面积，$\sigma(t)$ 是与界面厚度有关的参数。如果界面厚度远小

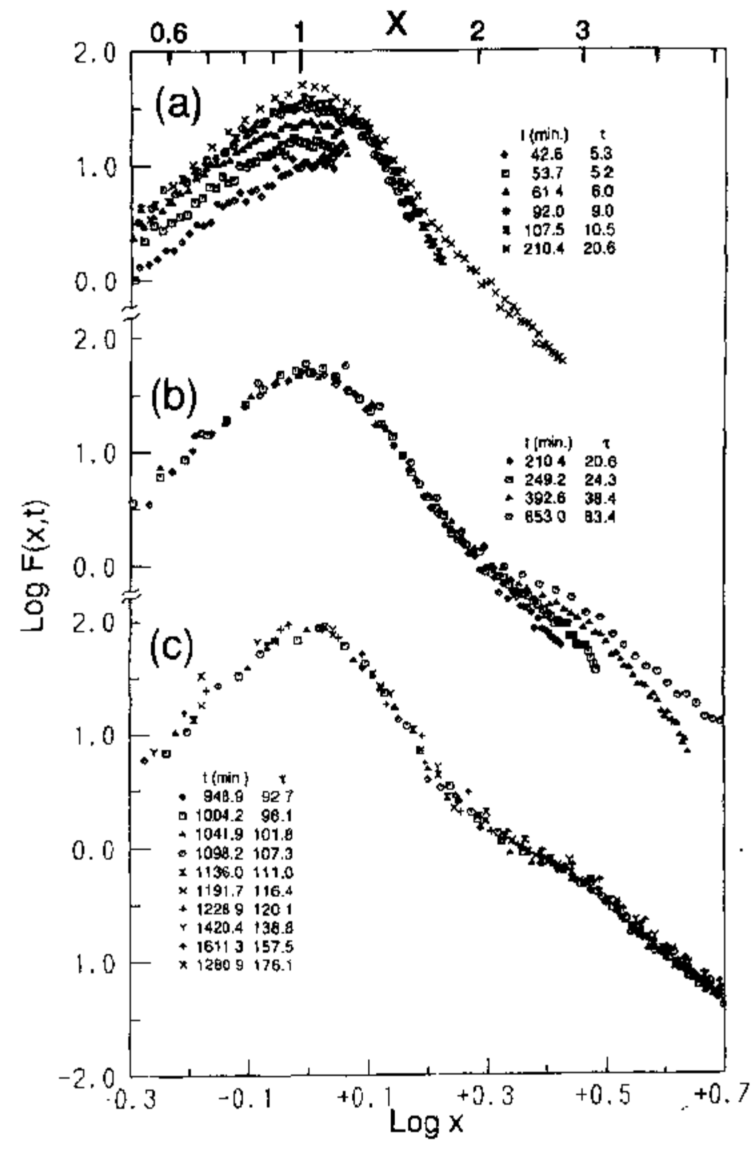


图 6-17　体积比 51/49 的 HPB/HPI(PB5.8/PI11)在(a)中期阶段($\tau<10.5$)，(b)后期阶段 I ($10\leq\tau\leq100$)，以及后期阶段 II ($\tau>100$)的标度结构因子 $F(x)$[引自 Hashimoto 等(1991b)]

于 $\Lambda(t)$，$[\sigma(t)q_m(t^2)] \ll 1$。在这种情况下，在后期阶段 x 大时的 $F(x)$ 的非普适性主要由 $\Sigma(t)q_m^{-1}(t)$ 的时间依赖性决定。$F(x)$ 随时间 t 的增大表明 $\Sigma(t)$ 的减小远远慢于 $q_m(t)$，也即，如果

$$\Sigma(t) \sim t^{-\gamma_s} \tag{6-55}$$

那么 $\gamma_s < \alpha$（Takenaka 等，1990）。在 SD 后期阶段的 $\Sigma(t)$ 和 $\sigma(t)$ 的详细分析揭示了下列两个证据：(i) $\gamma_s > \alpha$，也即局部波数 $\Sigma(t)$ 远比总体波数 $q_m(t)$ 快地弛豫到平衡值，(ii) $\sigma(t)$ 仍然随 t 降低（Hashimoto 等，1991b）。前一因素在 x 大时随 t 降低，$F(x)$ 就如同 $\Sigma(t)/q_m(t)$ 随 t 减小，但后一因素随 $\sigma(t)q_m(t)$ 减小而增大 $F(x)$。在图 6-15 至图 6-17 中所示的实验中所发现的，在 x 大时 $F(x)$ 随 t 增大是 $\sigma(t)$ 超过 $\Sigma(t)$ 的结果。Takenaka 等（1990）给出的 $\gamma_s < \alpha$ 的老结论是因忽略界面厚度 $\sigma(t)$ 随时间的变化而引起的误差（Hashimoto 等，1991b）。

最近，也发现（Hashimoto 等，1991b）在后期阶段的最后时间 $F(x)$ 确实变得普适于时间，如图 6-17 所示对于体积比 51/49 的 HPB/HPI(a) 到 (c) 部分分别代表中期阶段，后期阶段 Ⅰ 和后期阶段 Ⅱ。在后期阶段 Ⅰ，在 x 大时的 $F(x)$ 仍然不是普适的，但是在后期阶段 Ⅱ 它就变得普适了，以至图形的增长可用单一长度参数 $1/q_m(t)$ 或 $1/\Sigma(t)$，也即 $\alpha=\gamma_s$ 来标度。也发现，在后期阶段 Ⅱ $\sigma(t)$ 达到依赖于温度的恒定值。对这一体系，在后期阶段 Ⅱ $\alpha=1$。在图 6-15 和图 6-16 所示的结构因子因此而被看成在后期阶段 Ⅰ 的结构因子。于是，一系列的工作建议 SD 至少分为四个阶段：早期，中期，后期 Ⅰ 和后期 Ⅱ。如果如 6.3.1 节所指出的，我们再包括在初期阶段以前发生的最初期阶段，SD 可以划分为五个阶段。Bates 和 Wiltzius（1989）首先提出四阶段模型，并把通过 SD 的自组装划分为初期、中期、过渡期和后期阶段。他们的四阶段模型已被详细地与 Hashimoto 等在这里描述的四阶段模型比较过（1991b）。

• p. 283 •

在图 6-18 把在后期阶段 Ⅱ 得到的结构因子 $F(x)$（实线）与 Ohta 和 Nozaki（1989）给出的理论曲线（虚线）作了比较（Hashimoto 等，1991b）。虽然把在不同区域所得到的理论和实验 $F(x)$ 作比较是不公平的（前者和后者分别是在 $\alpha=1/3$ 的非流体区和 $\alpha=1$ 的流体区得到的），但是两条曲线惊人地相重合。给人深刻印象的是，两个结果都倾向于表明在 $x \simeq 3$ 时有较高级的最大值，这意味着局部的片层状图形。实验曲线也很好地符合于由 Chakrabarti 等（1989）及 Shinozaki 和 Oono（1991）用计算机模拟所得到的曲线。Bates 和 Wiltzius（1989）也报道了实验 $F(x)$ 与 Ohta 和 Nozaki 的曲线很好吻合，虽然它们在 $x \simeq 2$ 时有更高级的最大值。

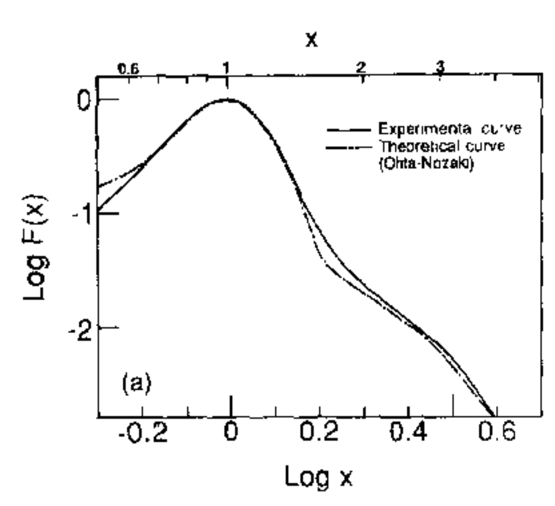


图 6-18 Ohta 等对实验（实线）与理论（点划线）标度结构因子的对比。实验结构因子由混合物 HPB/HPI 在后期阶段 Ⅱ 得到（图 6-17(c)）［引自 Hashimoto 等（1991b）］

6.7 非临界混合物的自发锁定

聚合物的独有特征也在由高分子量聚合物组成的非临界混合物的取向过程中观察到。图 6-19 示出了对 SBR1/PI55 混合物在重量比 20/80 和 30/70 的非临界组成和重量比 50/50 接近临界组成时用(a)q_m 和(b)I_m 随时间的变化所观察到的图形生长(Takenaka 等,1989)。近临界混合物的浓度涨落一直随时间增大,导致在 $t>t=170$min 时 SD 后期阶段中 $\alpha\simeq0.77$,$\beta\simeq2.4$ 和 $\beta/\alpha\simeq3.1$(对于 50/50 混合物见标有 t_c 的垂直箭头,t_c 是在中期阶段和后期阶段之间的交叉时间)。

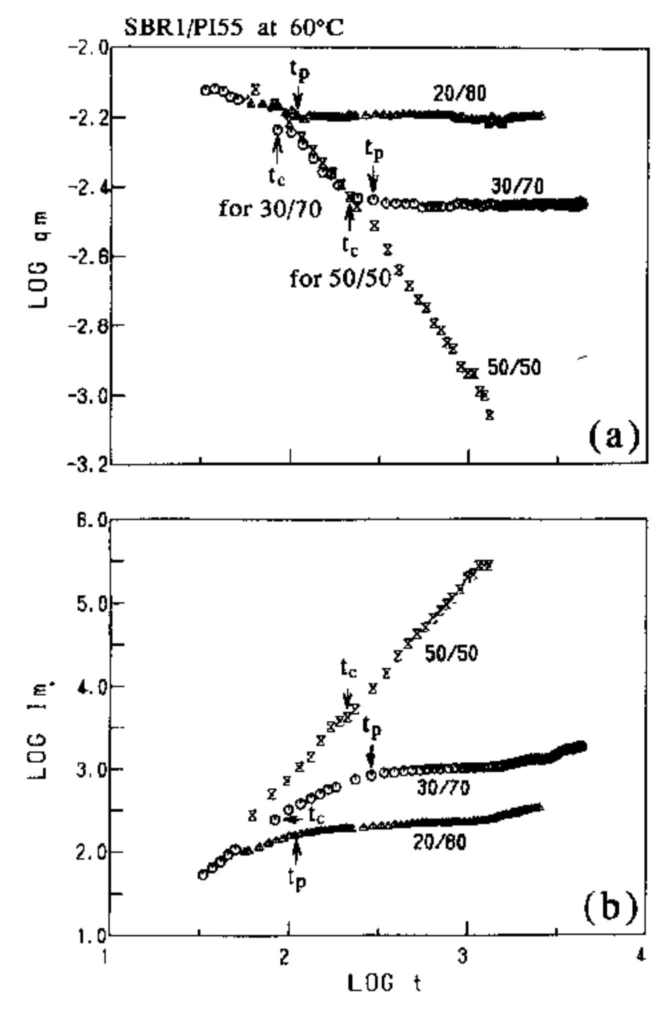


图 6-19 在 60℃时 SBR1/PI55 的近临界混合物(重量比 50/50)和非临界混合物(重量比 20/80和 30/70)的(a)q_m 和(b)I_m 随时间的变化。t_p 和 t_c 分别代表发生锁定的时间,和在中期阶段和后期阶段之间发生交叉的时间[引自 Takenaka 等(1989)]

• p. 284 •

与近临界混合物形成对比的是,非临界混合物显示出生长的锁定,如在 $t>t_p$ 时,q_m 和 I_m 几乎都不随 t 变化。例如,对非临界混合物 q_m 随时间的变化由下式给出:

$$q_m(t) = q_{mp}(t/t_p)^{-\alpha} \tag{6-56}$$

式中，对于 $t/t_s<1$，$\alpha\neq0$；对于 $t/t_s\geq1$，$\alpha=0$；在锁定后(q_{ms})q_m 的值由下式给出

$$q_{ms}=q_m(t>t_s) \tag{6-57}$$

发现在 $t>t_s$ 时，峰散射强度 I_m 基本上锁定在 I_{ms}的水平。

还观察到，组成越是偏离临界组成，锁定就发生在越初期的阶段，产生越高的 q_{ms}值，越低的 I_{ms}强度水平和越短的时间 t_s。也发现，温度越高，发生锁定的阶段越早(Hashimoto，1988b)。发现锁定发生在 $t>t_c$ 的后期阶段(例如，在 60℃时的 30/70 混合物)也发生在 $t<t_c$ 的中期阶段(例如，在 60℃时的 20/80 混合物)。

提出高分子量的非临界混合物取向过程所特有的锁定现象(Takenaka 等，1989)，源出于在SD 粗化过程中发生的"动态渗透至团簇的过渡"(Hasegawa 等，1988)，通过SD 的相分离产生了双连续的、周期性的微区结构，起初，微区结构能维持宏观渗透，也就是两种

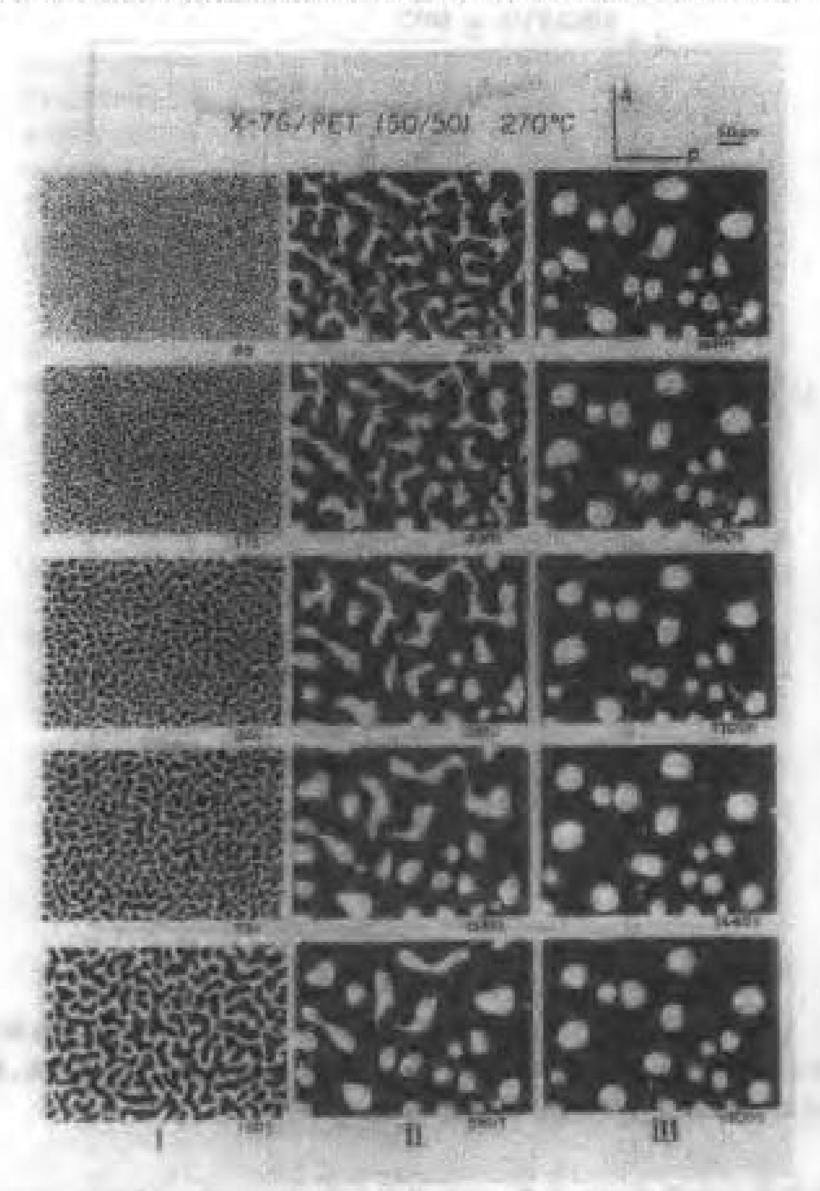


图 6-20 表明动态渗透至团簇的过渡的共混合结构随时间的演变。在区域Ⅰ渗透结构随动态自相似生长，在区域Ⅱ发生转变，在区域Ⅲ形成团簇[引自 Hasegawa 等(1988)]

微区在整个试样空间中都是连续的。然而，随着微区的生长，由具有较小体积分数的组分所构成的一种微区在体积上不再能维持宏观逾渗，导致破碎成只有局部逾渗的碎片。最终，由于界面张力的作用，碎片转变成球形小滴，形成球簇。

• p. 285 •

虽然，对于我们的特别混合物 SBR1/PI55，我们没有直接的、实空间的图形来支持这一从逾渗过渡到团簇的说法，但是对于 X-7G/PET 混合物(这里，X-7G 和 PET 分别代表热致液晶聚合物和聚对苯二甲酸乙二酯)我们有证据。图 6-20 示出了重量组成比 50/50 的共混物在 270℃时未混合结构通过 SD 随时间的演变(Hasegawa 等，1988)。在 270℃，X-7G 和 PET 它们本身分别是各向异性和各向同性的液体。混合物在热力学上是不稳定的，通过 SD 机理在各向异性的 X-7G 液体微区和各向同性的 PET 液体微区之间发生相分离。在正交偏振片下，各向异性的微区和各向同性的微区分别呈亮区和暗区。逾渗微区结构在时间微区 I 自相似地随时间生长，这里观察到与 SD 后期阶段相关的结构演变。由于，微区的生长是网络不稳定性的结果，各向异性的液体微区不再能保持宏观逾渗，导致只有局部逾渗的网络碎片的形成，正如在时间微区 Ⅱ 中未混合结构开始时所看到的。接着，成碎片的网络破碎成球形的小滴以使界面自由能最小(在时间微区 Ⅱ)，并导致小滴成簇(时间微区 Ⅲ)。对于 X-7G/PET 这一特殊的混合物，小滴的生长发生得极为缓慢。由 X-7G 未湿润现象所施加的外部位能成为小球扩散-凝聚的驱动力(Nakai 等，1992)。

• p. 286 •

根据与图 6-20 所示相似的机理，在我们的 SBR1/PI55 非临界混合物中一旦形成簇状结构，小滴的生长估计又是非常缓慢的或者基本上是锁定的。发生生长是小滴扩散-凝聚的结果。反过来，小滴的扩散包括形成小滴的分子的溶解和凝聚(Lifschitz 和 Slyzov，1961)，也即图 6-21 中所示意的，微区 A 中的分子 A 溶解到 B 分子富集的 B 基体中，移动一个距离，在微区 A 的不同位置凝聚下来。这样基本的分子运动引起小滴的布朗扩散，当它们凝聚时，它们生长成较大的小滴。然而，这一包括溶解、扩散和凝聚的输运过程必须克服与不相似组成的聚合物混合焓 ΔH_{mix} 相关联的动力学位垒。单位链的 ΔH_{mix} 正比于 $\chi N k_B T$，这里 N 是 DP，假定 $N_A = N_B = N$ 是为了简化起见。

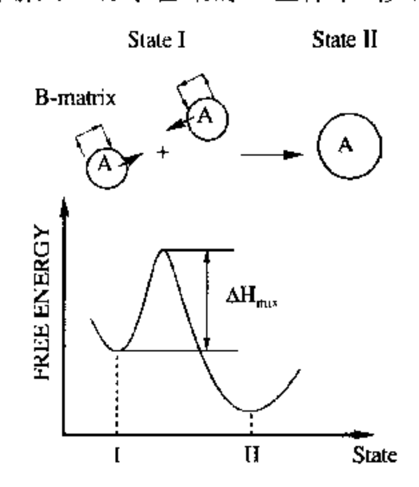


图 6-21 扩散-凝聚过程的动能位垒示意图。状态 I 的自由能高于状态 Ⅱ 的，因此从状态 I 往状态 Ⅱ 的转变在热力学上是有利的。然而，在扩散-凝聚过程中它必须克服与不相似链的混合热相关的位垒[引自 Hashimoto 等(1992a)]

如同 SBR1/PI55 的情况，当 N 非常大时，χN 非常大，于是动力学位垒太大以至无法克服(即 A 分子在 B 基体中的溶解性非常低)。这样，分子扩散过程在动力学上是被冻结了，引起小滴生长的锁定。因此，锁定是与由高分子量聚合物组成的混合物的取向过程相联系的独有特征，对于由增大分凝力引起的嵌段共聚物球形微区的生长，也观察到相似的锁定效应(Shibayama 等，1983)。在 ΔH_{mix} 相当小的低分子量混合物中($\Delta H_{mix} \lesssim k_B T$)，由于扩散-凝聚的小滴生长总是能发生的，因此观察不到锁定现象。即使对非常大

分子量的混合物，只要混合物保持逾渗结构，也就是连续的网络结构，粗化和 q_m 随 t 的减小就可能发生。在这种情况下。粗化是由网络的部分瓦解和网络的瓦解部分解离为现存的网络而发生的(Nakai 等，1986，1992)。可见，锁定来自两个效应：即(i)动力学逾渗至团簇的过渡，和(ii)引起分子扩散在动力学上冻结的高分子量效应。对这一效应将另加详细讨论(Hashimoto 等，1992a)。

6.8 两种相转变的相互影响

6.8.1 与结晶的相互影响

当亚稳相分离与其它相转变相耦合，如与结晶(液-固相转变)和嵌段共聚物的微相转变相耦合，所得到的形态就会非常丰富。

· p. 287 ·

对于聚丙烯(PP)和聚乙烯-丙烯(乙烯-丙烯无规共聚物，EPR)的二元混合物，报道了由 SD 与结晶相耦合所产生的有趣形态(Inaba 等，1986、1988)。发现在 $T_2<T_m$ 时 PP 的快速结晶过程中，在 $T_1>T_m$ 时在熔融液体状态中由 SD 发展的图形被保留下来，结晶过程有效地锁定了在 T_2 时由于 SD 图形的继续生长(T_m 为 PP 的熔融温度)。如图 6-22 和图 6-23 所示的，耦合产生的图形由球晶和周期性的双连续微区结构两重形态结构所组成。

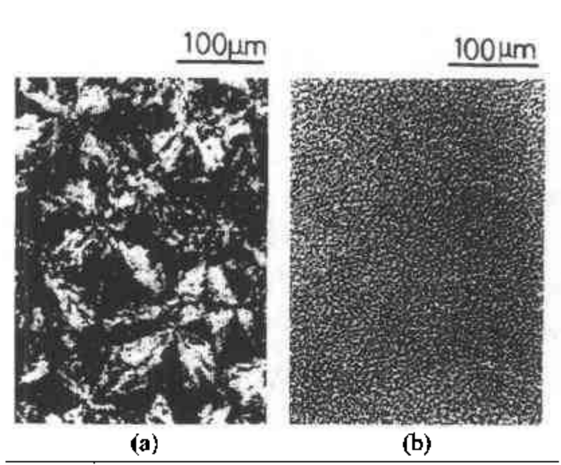


图 6-22　PP/EPR 混合物在 200℃未混合 5min，接着在 125℃结晶 5min 后的(a)偏光显微照片(POM)和(b)相差显微照片(PCM)。将起偏片和检偏片置于垂直和水平方向得到的 POM 清楚地显示出充满体积的球晶，而 PCM 清楚地显示为 SD 所发展的精细结构。这两张照片是由同一样品在同一视场下得到[引自 Inaba 等(1988)]

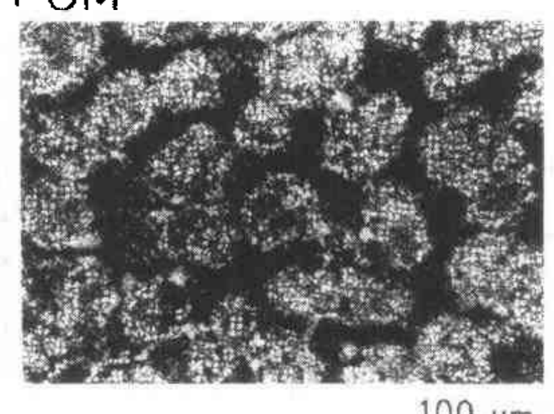


图 6-23　显示 PP/EPR 混合物在 200℃未混合 20min，随之在冰水浴中淬火、结晶后为 SD 所发展的双连续逾渗结构的偏光显微照片(起偏片和检偏片置于垂直和水平方向)。注意逾渗的富 PP 微区含有充满体积的球晶，并具有高度的光学各向异性[引自 Inaba 等(1988)]

图 6-22 示出的是对同一个试样在同一视场下得到的两张照片，它显示包含有富 PP 和富 EPR 微区的周期性、双连续结构(b)(如其内部结构所示)的充满体积的球晶(a)的形态。双连续逾渗结构首先在 T_1 为 SD 发展了一段时间 t_1。球晶结构是为随之温度从 T_1 降

低到 T_2 所发展的。在 T_2,快速的球晶结晶过程发生在互相连接的富 PP 微区,没有明显地破坏原先因 SD 所发展的图形。在图 6-23 的偏光显微镜照片显示出在 T_1 时由 SD 发展的典型图形,也即具有 $\Lambda\simeq60\mu m$ 的特征周期性的富 PP 和富 EPR 微区的双连续逾渗结构。在这一情况下,用于 SD 的时间非常长,微区大得足以使富 PP 微区含有充满体积的球晶,因此有高的光学各向异性。富 EPR 微区结晶度较小,故具有较小的光学各向异性。

6.8.2 与微相转变的相互影响

· p. 288 ·

在共混物至少含有一个组分的嵌段共聚物的情况时,它们原则上经历"宏观相和微观相转变"(Tanaka 和 Hashimoto, 1988; Hashimoto 等, 1988a; Ijichi 和 Hashimoto, 1988),它们的相互作用也产生许多图形。例如,如 6.1 节所描述的 A—B/A, A—B/B, A—B/C, $(A—B)_1/(A—B)_2$, A—B/B—C 等共混物属于这一类共混物。图 6-24 示意地表示了在单相态(上半部)和两相态(下半部)的平衡结构,以及纯 A—B 型嵌段共聚物的"微观相转变"(a)和在两个均聚物之间的 A/B 共混物的"宏观相转变"(b)(Hashimoto 等, 1988a)。在两相态(或具有较低熵值的取向态), A/B 共混物分离成两个宏观相,在相中平行和垂直于界面的微区尺寸 $D_{\parallel}$ 和 $D_{\perp}$ 分别远远大于单个聚合物线团的回转半径 R_g。另一方面,一个 A—B 嵌段共聚物由于在 A 和 B 聚合物之间的共价键而不能分离成两个宏观相,而是分离成 $D_{\perp}$ 近乎等于 R_g 的亚微观微区(Inoue 等, 1969; Meier, 1969、1987; Helfand 和 Wasserman, 1976、1978、1980; Hashimoto 等, 1980、1983; Noolandi 和 Hong, 1980; Hong 和 Noolandi, 1981; Leibler, 1980; Hadziioannou 和 Skoulios, 1982; Ohta 和 Kawasaki, 1986; Kawasaki 等, 1988, 1990)。在分凝的极限,微区必须在空间上周期性地排列,而具有超大晶格距离 $D_{\parallel}$ 的"晶体"的长程有序特性。微区形态的种类决定于组分 A 或 B 的组成 f(例如见, Hashimoto 等, 1983; Hashimoto, 1987a; Thomas 等, 1986; Hasegawa 等, 1987; Hashimoto 等, 1992b)。在图 6-24 左下角的示意图表示只有一种微区形态(如片层)。与通常的聚合物共混物液-液相转变相对比,我们把嵌段共聚物的这种有序-无序转变称为"微观相转变"(Hashimoto, 1987a),并与这一微观相转变相对比,我们把通常的相转变称为"宏观相转变"。

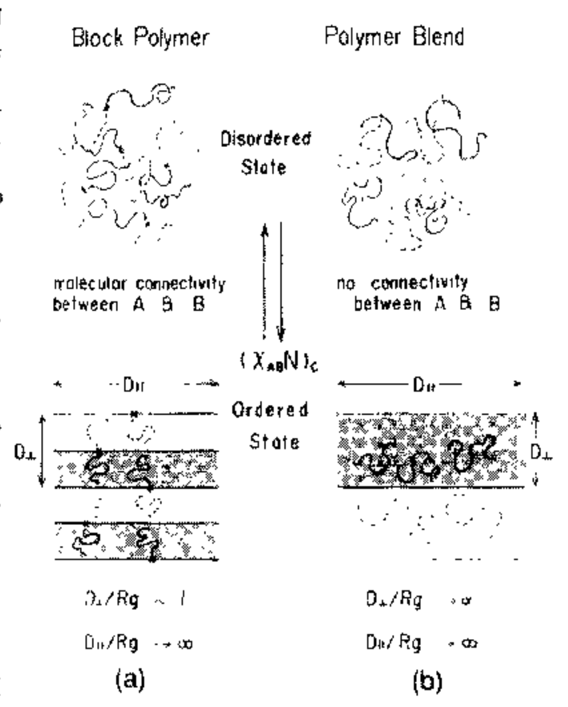


图 6-24 在热平衡时(a)A—B 嵌段共聚物和(b)A/B 聚合物共混物在单相(无序)状态和两相(有序)状态中浓度涨落的对比,和两个状态之间的相转变,即嵌段共聚物的有序-无序转变("微观相转变")对聚合物共混物液-液相转变("宏观相转变")[引自 Hashimoto 等(1988a)]

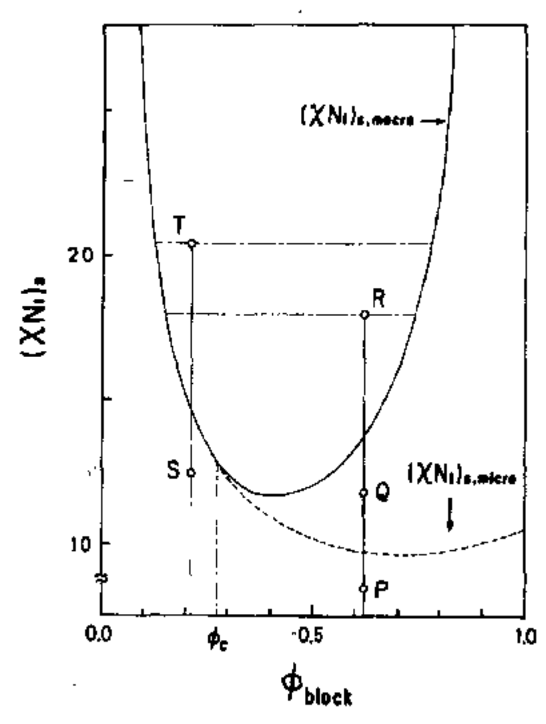


图 6-25 对二元混合物 A--B/A 分别显示微观相转变和宏观相转变的热力学稳定性极限，$(\chi N_1)_{s,macro}$和$(\chi N_1)_{s,micro}$的相图。A—B 有 $N=N_1$ 和 $F=1/2$ 和 A 有 $N=N_2=N_1/2$［引自 Hashimoto 等(1988a)］

• p. 289 •

基于平均场无规相近似(RPA)，曾经讨论过含有嵌段共聚物的共混物的宏观相和微观相转变的热力学稳定性极限，$\chi_{s,macro}$和$\chi_{s,micro}$(即在亚稳点的 χ 参数)。图 6-25 示出了 A—B/A 的稳定性极限的相图的实例，这里 A--B 有 $N=N_1$ 和 $F=N_A/(N_A+N_B)=N_A/N=0.5$，A 有 $N=N_2=N_1/2$(Hashimoto 等，1988a)。评定了稳定性极限$(\chi N_1)_{s,macro}$(实线)和$(\chi N_1)_{s,micro}$(虚线)随嵌段共聚物体积分数 ϕ_{block}的变化。ϕ_c 是 ϕ_{block}的临界值，小于它时只存在宏观相转变的稳定性极限，不必说，这个相图不能预测平衡结构，只能预测稳定性极限。平衡结构可以用 Hong 和 Noolandi (1983)及 Whitmore 和 Noolandi(1985)提出的方法来预计。

首先考虑 $\phi_{block}>\phi_c$的情况，这时对于微观相和宏观相转变都存在稳定性极限。在 $\chi N_1<(\chi N_1)_{s,micro}$的区域，混合物是稳定的或亚稳的。在离开虚线的点 P，它们处在单相态。在两个稳定性极限之间的区域，$(\chi N_1)_{s,micro}<\chi N_1<(\chi N_1)_{s,macro}$，对微观相转变它们是不稳定的，而对宏观相转变它们是稳定的或是亚稳的。在离开$(\chi N_1)_{s,macro}$的点 Q，它们只经历了微相相转变并形成微区形态，在那里均聚物是溶解在微区空间中(Tanaka 等，1991；Hashimoto 等，1990b)。在宏观相转变的稳定性极限内的区域，$\chi N_1>(\chi N_1)_{s,macro}$，微观相和宏观相转变都能发生。淬火在这一稳定性极限中(如淬火在点 R)的混合物的机理和取向过程值得进一步研究。混合物在 R 点达到平衡的取向过程应该也决定于它在淬火前所处的点(如点 P 或 Q)。对这种记忆效应的研究可能为将来的工作提出非常有意思的课题。

• p. 290 •

在 $\phi_{block}<\phi_c$的区域，如果 $\chi N_1<(\chi N_1)_{s,macro}$，也即在远低于稳定性极限的 S 点，混合物处于单相态，且在分子水平上混合。按照在宏观相转变的稳定性极限内的 SD，也即在 T 点［即$(\chi N_1)>(\chi N_1)_{s,macro}$］，混合物经历宏观相转变。然而，由于在混合物从 S 点淬火到 T 点后，浓度涨落的振幅随时间增长，富含嵌段共聚物的区域开始局部地有 ϕ_{block}大于 ϕ_c，于是开始经历微观相转变。这是由宏观相转变诱导的微观相转变的现象(Tanaka 和 Hashimoto，1988)，并且这一过程将发展局部取向的、周期性为 Λ_{macro}的微区。取向的微区有 Λ_{micro}的内部周期性，正如在图 6-24 中已讨论过的。然而，富含均聚物的区域处于无序状态，嵌段共聚物的一小部分与均聚物在分子水平上混合。这一取向过程产生了真正调制的结构或是超晶格，应该注意到，相图对变量 f，N_1 和 N_2 极为敏感(Hashimoto 等，1989c)。

图 6-26 示出了在透射电子显微镜(TEM)下观察到的经超薄切片和经 OsO_4 染色的纯 SI 嵌段共聚物 HK-5 和 BSI-9(表 6-3)以及它们的 50/50 共混物的微区(Hashimoto 等,1988a)。HK-5 有很清楚的、呈六边形地堆砌在基体 PI 中的 PS 圆柱,而 BSI-9 有六边形地堆砌在基体 PS 中的 PI 圆柱。50/50 共混物显示出具有长程有序的 PS 和 PI 交替片层的单一微区形态,相信这是两个嵌段共聚物在微区空间中均匀混合的结果。这一图形的形成大概是发生在只能发生微观相转变的区域内。

· p. 291 ·

图 6-27 示意了在微观相转变和宏观相转变都能发生的区域内,在两个 SI 嵌段共聚

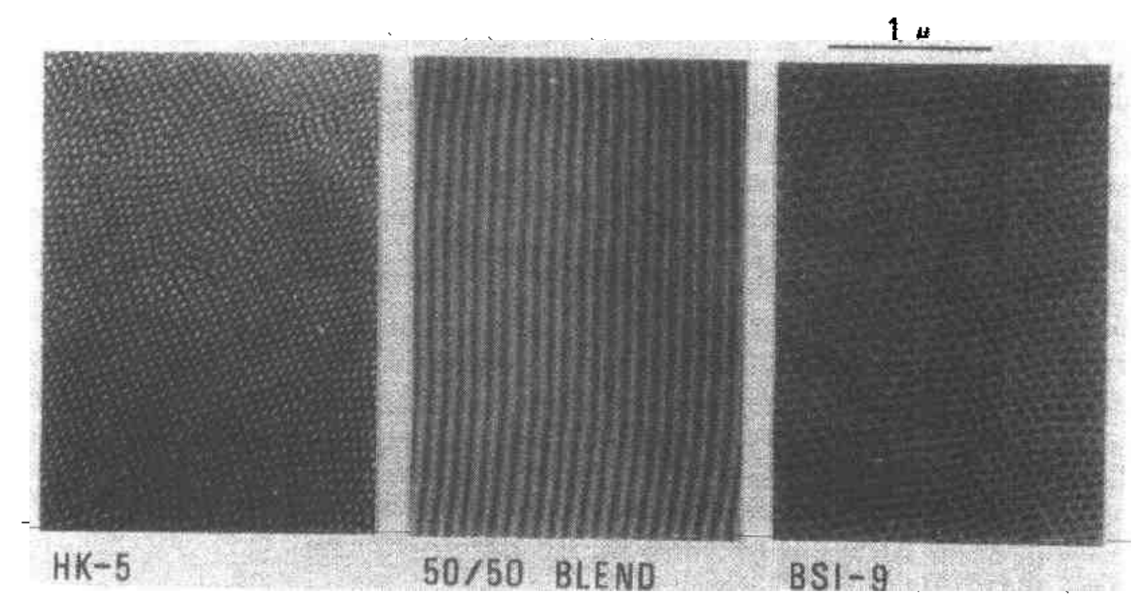


图 6-26 纯 SI 嵌段共聚物 HK-5 和 BSI-9 以及它们的 50/50 混合物溶液浇铸膜的微区形态。使用甲苯作为溶剂[引自 Hashimoto 等(1988a)]

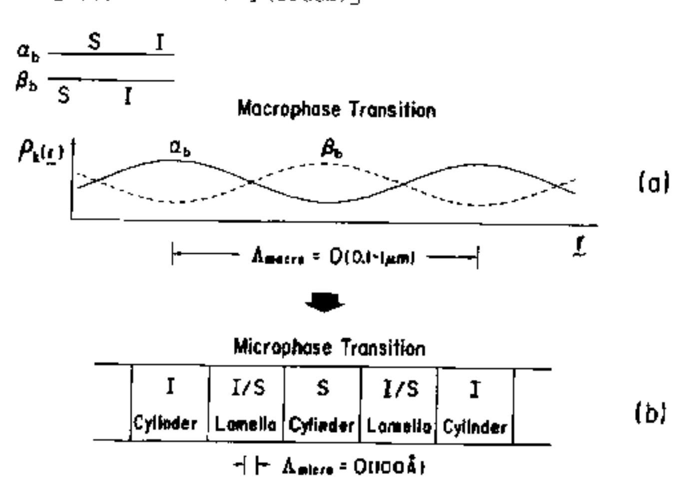


图 6-27 由亚稳相分离得到的,具有 0.1 至 1μm 数量级的大尺度特征间距 Λ_{macro}(a)和由微观相分离得到的,具有 100Å 数量级的小尺度特征间距 Λ_{micro}(b)的两个不同的嵌段共聚物 α_b 和 β_b 的混合物的可能的调制结构(超晶格结构),后者可能遵循亚稳相分离。注意微区形态本身在空间上可以随间距 Λ_{macro} 变化[引自 Hashimoto 等,(1988a)]

物 α_b 和 β_b 的取向过程中可能形成的图形(Hashimoto 等,1988a)。如果根据 SD,两个嵌段共聚物 α_b 和 β_b 首先经历宏观相转变,那么将在系统中发展具有 0.1 至 1μm 数量级的特征波长 Λ_{macro}的 α_b 和 β_b 的大尺度的浓度涨落(图 6-27a)。如果这一宏观相转变后发生微观相转变,正如图 6-26 所示的情况,两个聚合物 α_b 和 β_b 在分子水平上混合而形成微区,微观相转变可能产生如图 6-27b 所示的、在空间上变化的微区形态,有大尺度的周期性 Λ_{macro},其中 100 Å 数量级的微区结构的小尺度的周期性 Λ_{micro}被重叠了。这里,我们假定 α_b 是富 PS 的嵌段共聚物,于是可能在富 α_b 微区中产生在 PS 基体中的 PI 圆柱状微区。同样,β_b 是富 PI 的嵌段共聚物,于是可能在富 α_b 微区中形成在 PI 基体中的 PS 圆柱状微区。在 α_b 和 β_b 以几乎同样浓度所处的微区中,可能形成交替的片层微区。

图 6-28 示出了这种调制图形的例子,这用缓慢蒸发甲苯稀溶液得到的 SI 嵌段共聚物(表 6-3 中的 HY-12)和聚苯醚(PPO)的 80/20 混合物(Hashimoto 等,1991a)。纯 SI 具有片层微区。在溶剂蒸发过程中,发生 SD,产生 SI 和 PPO 的空间浓度涨落,如图 6-27a 所示的,在这种情况下 α_b 和 β_b 可以分别看成是 SI 和 PPO。这一宏观相转变后发生微观相转变,于是形成微区。由于 PPO 与 PI 不相容而与 PS 相容,PPO 选择性地溶解在 PS 微区中,与 PI 相的体积分数相比增加了包含 PS 和 PPO 相的体积分数。于是如图 6-28 所示的,富 SI 微区形成片层(区域 A),富 PPO 微区形成在 PPO 和 PS 基体中的 PI 圆球(区域 D),在这两者之间的微区中间相形成在 PS 和 PPO 基体中的 PI 圆柱(区域 B 和 C)。图 6-28所示的调制图形有 $\Lambda_{macro}\simeq5\mu$m 和 $\Lambda_{micro}\simeq100$nm。在紧挨着区域 A 的区域 B 中微区的形态可以看成是"网眼结构"(Hashimoto 等,1992b)。这结构中有横向穿透 PI 片层的 PS

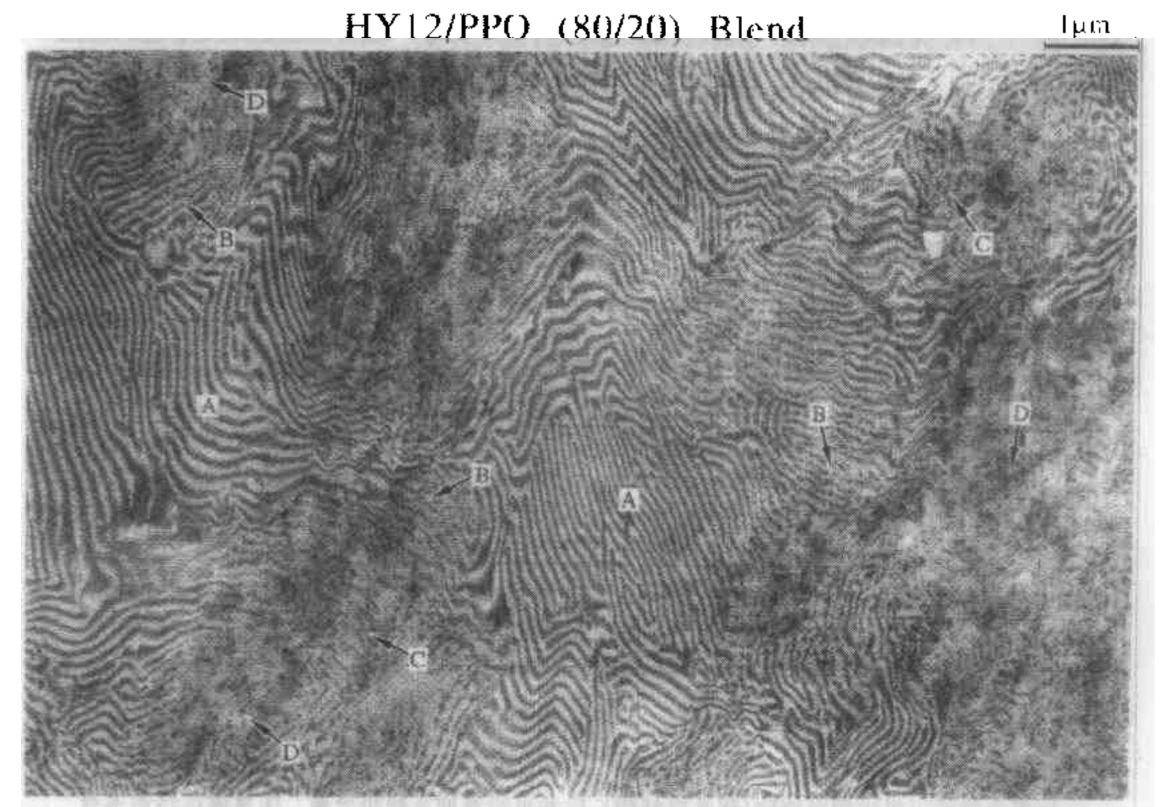


图 6-28 在 SI 嵌段共聚物(HY-12)和 PPO 的 80/20(重量比)混合物的溶液浇铸膜中,由宏观相和微观相转变之间耦合而得到的调制结构的例子,用甲苯作溶剂[引自 Hashimoto 等(1991a)]

和 PPO 的悬索曲面通道，连接着由 PS 和 PPO 组成的片层。

· p.292 ·

6.9 形态控制

正如在前面几节中所叙述的，对各种取向过程所获得的信息起着控制聚合物共混物形态的关键作用。这里，我们总结导致形态控制的过程，其基础在本章的前几节已讨论过，它包括用诸如(i)自发锁定，(ii)物理锁定，和(iii)化学锁定在内的生长着的图形的冻结。

自发锁定在 6-7 节中讨论过，可应用于非临界混合物。形态由组成和给定聚合物对的未混合温度所控制。物理锁定包括(a)在至少一个组分是结晶性时的结晶，和(b)玻璃化。这一类型的锁定以及化学锁定，包括冻结分子质心的平移扩散的微区生长的锁定。由于结晶而发生的物理锁定已在 6.8.1 节中讨论过，可以用 SD 和结晶的时间和温度来达到形态控制。

· p.293 ·

用玻璃化控制形态的例子示于图 6-29 (Hashimoto 等，1984)。对于重量组成 20/80 的 PS/PB5.9 混合物的溶液浇铸膜，图的(a)部分和(b)部分是浇铸膜光散射图样和光显微图。在溶剂挥发过程中，聚合物的浓度增大，这导致由于 SD 机理的相分离(Sakai 和 Hashimoto，1984)。在溶液中发展的图形将被冻结在 SD 的某个阶段，那时富 PS 的微区被玻璃化，引起图形进一步生长的冻结。在溶液中冻结的这一图形基本上能保留在溶剂浇铸膜中。发现散射最大值对应于 PI 圆球的平均间距，而不对应于圆球本身的平均尺寸。如在图 6-20 和 6.7 节中讨论过的，逾渗向簇的过渡可能在玻璃化以前已经发生，产生圆球簇。这里的图 6-29(a)和(b)中的倒易空间和倒易空间图形反映了为 SD 过程所发展的周期性图形的记忆(Hashimoto，1992)。

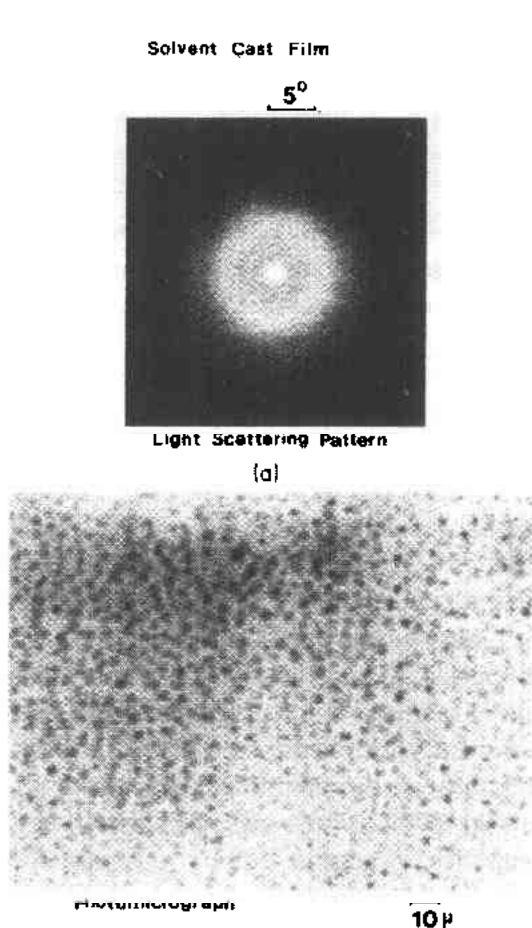


图 6-29 用 OsO_4 染色的、重量组成 20/80 的 PS/PB5.9 混合物的溶液浇铸膜的光散射图形(a)和显微照片(b)。用甲苯作溶剂[引自 Hashimoto 等(1984)]

化学锁定包括在二元共混物中一个组分或两个组分的聚合物链的化学交联。发现(Hashimoto 等，1989d)过氧化物交联对于 SBR2/PI55(表 6-3)和 DPB/HPI(表 6-1 中的 DBP-20-103/HPI-15-136)二元共混物的图形生长的锁定，正如分别用时间分辨光散射和小角中子散射研究的，在长的和短的长度

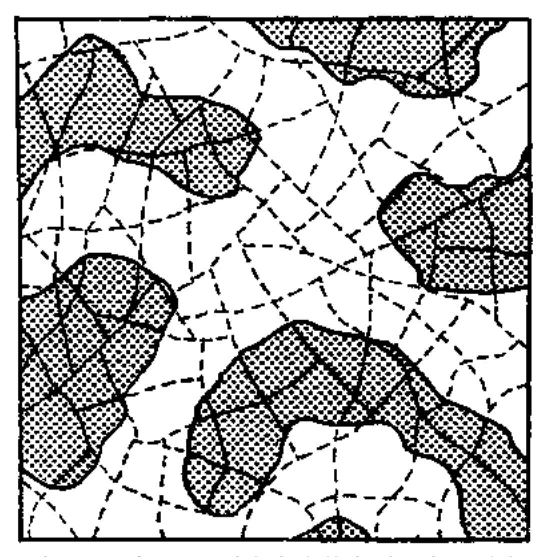


图 6-30 由 SD 和随之发生的交联反应所形成的橡胶状聚合物共混物的双连续和逾渗微区的示意图。注意两种微区是化学交联的

• p. 294 •

标度上都相当有效。图 6-30 示意了由诸如 SBR2/PI55 两个橡胶状聚合物组分组成的弹性体的受控图形。这个弹性体含有双连续和周期性的、有给定平均间距 Λ、未混合水平 $\Delta\phi$(见图 6-7)和给定交联密度的微区。

当有一个外加场，如电场(或磁场)、形变、剪切(或拉伸)流动，施加于体系上，则它们的自组装和形态控制无论在概念上还是在实际应用上就变得极为有意义。对一类称为"互穿网络"的多组分聚合物体系有许多报道(例如见 Manson 和 Sperling, 1976)。它们的图形为化学反应所诱导的相分离、化学锁定和玻璃化等的错综复杂的平衡所控制。迫切需要作为基础研究，对化学反应中的自组装作实时和原位的分析。

6.10 外加场对自组装的影响

对处于剪切流动下的没有溶剂的 A 和 B 的二元聚合物混合物(A/B)或是含有溶剂的 A 和 B 的二元聚合物混合物(A/B/S)，和 A 的溶液(A/S)，有许多有意思和基本的观察。均相溶液(A/S)在剪切下经历相分离。至今为止对小分子体系还没有报道过"剪切诱导相分离"或"剪切诱导浓度涨落"，并已把这些现象归因于聚合物线团的弹性形变(Ver Strate 和 Phillippoff, 1974; Schmidt 和 Wolf, 1979; Rangel-Nafaile 等, 1984; Krämer 和 Wolf, 1985; Tirrell, 1986; Vrahopolou 和 McHugh, 1987; Pistoor 和 Binder, 1988; Helfand 和 Fredrickson, 1989; Onuki, 1989, 1990; Milner, 1991; Hashimoto 和 Fujioka, 1991; Wu 等, 1991; Yanase 等, 1991)。

与上面的现象相反，相分离的 A/B/S 和 A/B 体系在剪切下成为均相的(Silverberg 和 Kuhn, 1954; Hashimoto 等, 1988b, 1990a; Cheikh Larbi 等, 1988; Takebe 和 Hashimoto, 1988; Takebe 等, 1989, 1990; Nakatani 等, 1990)。对简单液体的二元临界混合物也发现了这一"剪切诱导均化作用"(Beysens 等, 1979; Beysens 和 Gbadamassi, 1979)。然而，发现由于剪切面出现的临界温度或雾点温度下降的大小 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 在聚合物体系中的要比在小分子体系中的大三至四个数量级(Hashimoto 等, 1988b, 1990a; Takebe 等, 1989, 1990)。根据临界动力学从理论上处理了小分子体系的下降 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$，并用剪切引起的临界涨落的抑制进行了解释(Onuki 和 Kawasaki, 1979a, 1979b; Onuki 等, 1981; Onuki, 1989)。根据这一理论，在聚合物中剪切对 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 显著大的影响归因于聚合物体系与简单液体体系相比有格外长的分子弛豫时间(Takebe 等, 1989; Hashimoto 等, 1990a)。这样一个对简单液体的临界动力学有影响的剪切作用，可能对聚合物体系也是重要的。然而，除了这个影响外，还不

能忽略剪切对分子形变的影响。这个影响的贡献对于小分子体系中的浓度涨落并不明显，但对于聚合物中的涨落就可能变得很明显了。

• p. 295 •

近年来，关于在拉伸流动下聚合物体系的定量小角光散射的报道(Hashimoto 等，1986c，1988a，b；Takebe 等，1989，1990；Hashimoto 和 Fujioka，1991；Wu 等，1991)和小角中子散射的报道(Nakatani 等，1990)越来越多。相信这些报道为通过有剪切速率依赖性的结构因子来理解流变和相转变提供了关键信息。

形变对由 SD 发展的浓度涨落的图形也有强烈的影响。有报道说，具有较高分子量的、相分离的、不相容的、橡胶状的聚合物共混物在被反复施加单轴压缩后变得均相化了，如图 6-31 所示的(Hashimoto 等，1989a)。高分子量共混物的未混合速率远远低于所施加的形变速率，虽然后者本身是非常慢的以至在压缩中并不包含明显的分子取向。在这一情况下，由反复的单轴压缩引起的形变是累积性的，也即在连续的形变之间的时间周期中图形几乎没有生长和改变。在许多次压缩后，平行于压缩轴的浓度涨落主导模式的波长 $\Lambda_{\parallel}$ 变得小于临界值 $\Lambda_c=2\pi/q_c$。这里的 q_c 是 Cahn(1965)的 SD 线性化理论所预计的交叉波数，波长 Λ 大于 Λ_c 的涨落模式能够生长，但是 $\Lambda<\Lambda_c$ 的模式在热力学上是不稳定的，所以要衰减。于是，$\Lambda<\Lambda_c$ 的模式被消散，涨落的消散可能接着引起重叠在它们上面的涨落主导模式的进一步消散，并由于模式间可能的耦合而在其它方向上取向，于是导致均化作用。然而，形变诱导的均化状态在热力学上是不稳定的，在没有外部形变的情况下，均化了的试样会经历一个缓慢的 SD(Hashimoto 等，1989a)。

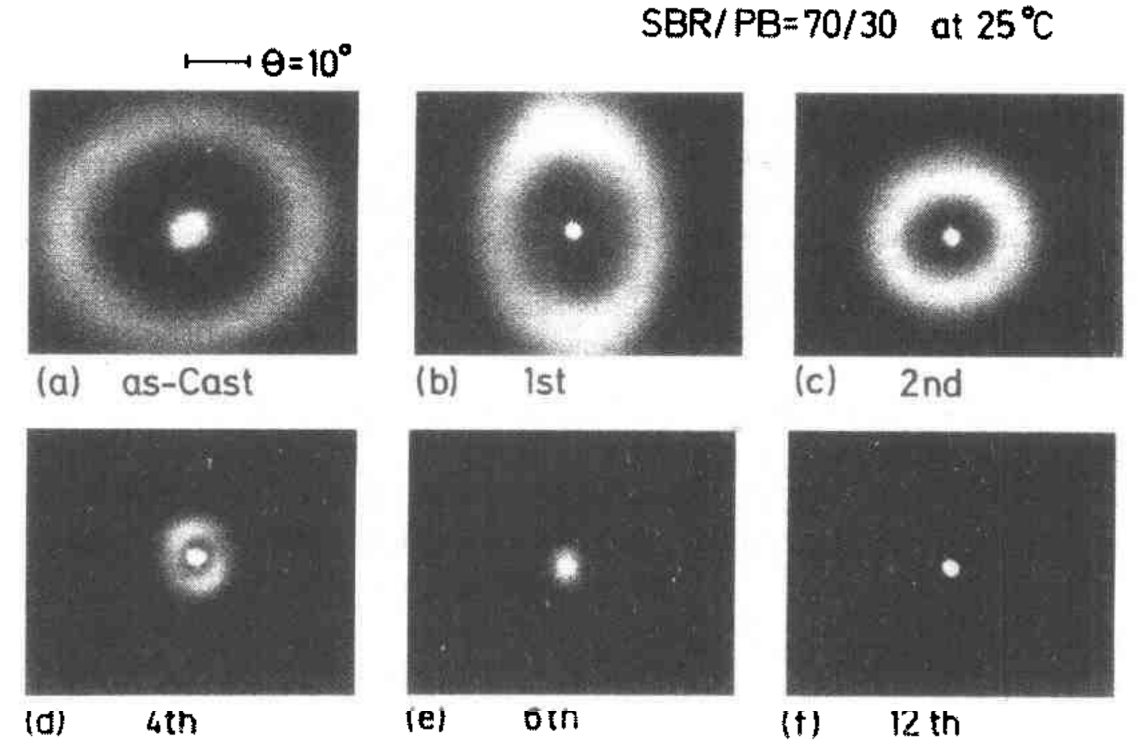


图 6-31 浇铸膜的光散射图形和在多次(n)重复的 1/2 压缩后图形的变化。图形(b)～(f)分别对应于 n=1，2，4，6 和 12。角度标记标识在空气中 θ=10°、SBR1/PB19[引自 Hashimoto 等，(1989a)]

• p. 296 •

6.11 总　　结

下面列出了一些关键问题和进一步的工作作为本章的简短总结。

(1)应该彻底地研究紧接在淬火后的阶段，即从 SD 的最初期阶段到初期阶段(见 6.3.1 节)。使用具有非常长的时间标尺的聚合物体系作为模型体系，能有效地进行此类研究。应该精确地确定在 $R(q)$ 中有最大生长速率的波数 $q_m(0)$，并对大量体系和已有理论进行反复比较(见 6.4 节)。

(2)在 SD 的初期阶段，涨落随波数 $q>1/R_g$ 的生长应该更充分地研究，因为这是聚合物体系的独有特征。在这方面，Onsager 动力学系数 $\lambda(q)$ 对 q 的依赖性应该进一步研究(见 6.4 节)。

(3)如用 $q_m(t;T)$ 和 $I_m(t;T)$ 所观察的，在各个温度下整体图形随时间变化的标度假设还只是对少数几个聚合物体系检验过。为了更肯定地验证假设在聚合物体系中的有效性，应该对大量具有不同分子量、组成、淬火深度和整个聚合物浓度(如果加有溶剂)的聚合物体系进一步检验假设(见 6.5.1 节)。将来应弄清在 N-，C-，和 B-支化中所观察到的 $\tilde{I}_m(\tau)$ 和 $Q_m(\tau)$ 的非普适行为(见 6.5.3 节)。也应该弄清楚在粗化机理与标度指数 α 和 β 之间的关系，为此迫切需要真实空间的分析(见 6.5 节)。

(4)应该对大量体系在宽的 x-范围内进一步研究标度结构因子 $F(x)$(见 6.6 节)。将光散射与小角中子或 X 射线散射结合起来，可能在宽的 x 范围内进行研究。进一步的研究应该集中在 $F(x)$ 的局部特征，应该弄清楚在 $x\simeq 2$ 和/或 3 时的较高级的最大值或肩的起源。为此，真实空间分析又是重要的。

(5)聚合物相图中的独有特征归因于组合熵对净混合自由能可以忽略的贡献。应该从理论上和实验上进一步研究非组合部分对相图的作用。应该进一步研究 χ 或 χ_{eff} 对微结构、立构规整度、组成 ϕ_{AO}、分子量等的依赖性(见 6.2.2 节)。

(6)应该进一步研究在简单剪切流动等外场下的自组装(见 6.10 节)，为了互相联系结构因子、流变学和相转变，希望建立完整的统计力学理论。在聚合物科学中特别重要的是，探索聚合物线团变形对结构因子、流变学和相转变的作用，因为在小分子科学中基本没有分子形变的这一影响，因而未曾研究。

· p.297 ·

(7)在将来的提问中特别具有挑战性和有趣的是，研究由两种相转变相互影响或耦合所引起的自组装的变化(见 6.1 和 6.8 节)。

(8)在这一章我们处理了通过 SD 的自组装，没有讨论通过核生长的自组装。这仅仅是由于至今为止尚无很多对高聚物混合物中核生长的定量研究的报道(Binder，1983)。这一方面值得将来的研究。

6.12 致　　谢

本综述的一部分是基于与 Charles C. Han 博士的合作，本作者对此表示感谢。本工作部分得到日本文部省在优先领域“新功能性材料——设计、制备和控制”的科学研究基金的支持。

6.13 参考文献

Bastide, J., Herz, J., Boue, F. (1985), *J. Phys. (Paris)* *46*, 1967.

Bastide, J., Leibler, L., Prost, J. (1990), *Macromolecules 23*, 1821.

Bauer, B. J., Briber, R. M., Han, C. C. (1989), *Macromolecules 22*, 940.

Bates, F. S., Wignall, G. D. (1986), *Macromolecules 19*, 932.

Bates, F. S., Wiltzius, P. (1989), *J. Chem. Phys. 91*, 3258.

Bates, F. S., Dierker, S. B., Wignall, G. D. (1986), *Macromolecules 19*, 1938.

Bates, F. S., Rosedale, F. H., Stepanek, P., Lodge, T. P., Wiltzius, P., Fredrickson, G. H., Hjelm, Jr., P. P. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 1893.

Beaucage, G., Stein, R. S., Hashimoto, T., Hasegawa, H. (1991), *Macromolecules 24*, 3443.

Beysens, D., Gbadamassi, M. (1979), *J. Phys. (Paris) Lett. 40*, L565.

Beysens, D., Gbadamassi, M., Boyer, L. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 1253.

Binder, K. (1977), *Phys. Rev. B15*, 4425.

Binder, K. (1983), *J. Chem. Phys. 79*, 6387.

Binder, K. (1984), *Phys. Rev. A29*, 341.

Binder, K. (1991), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 5: *Phase Transitions in Materials:* Haasen, P. (Ed.). Weinheim: VCH Publishers, Ch. 7.

Binder, K., Stauffer, D. (1974), *Phys. Rev. Lett 33*, 1006.

Bonse, U., Hart, M. (1966), *Z. Physik 189*, 151.

Bonse, U., Hart, M. (1967), in: *Small-Angle X-ray Scattering:* Brumberger, H. (Ed.). New York: Gordon and Breach, pp. 121.

Briber, R. M., Bauer, B. J. (1988), *Macromolecules 21*, 3296.

Cahn, J. W. (1965), *J. Chem. Phys. 42*, 93.

Chakrabarti, A., Toral, R., Gunton, J. D., Muthukumar, M. (1989a), *Phys. Rev. Lett. 83*, 2072.

Chakrabarti, A., Toral, R., Gunton, J. D. (1989b), *Phys. Rev. B39*, 4386.

Cheikh Larbi, F. B., Malone, M. F., Winter, H. H., Halary, J. L., Leviet, M. H., Monnerie, L. (1988), *Macromolecules 21*, 3534.

Chou, Y. C., Goldburg, W. I. (1979), *Phys. Rev. A20*, 2015.

Chu, B., Schoenes, F. J., Kao, W. I. (1969), *J. Am. Chem. Soc. 90*, 3402.

Cook, H. E. (1970), *Acta Metall. 18*, 297.

de Gennes, P. G. (1979a), *J. Phys. Lett. 40*, L-69.

de Gennes, P. G. (1979b), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, London: Cornell Univ. Press, Ch. IX.

de Gennes, P. G. (1980), *J. Chem. Phys. 72*, 4576.

Doi, M., Edwards, S. F. (1986), *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon Press.

Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ. Press.

Flory, P. J. (1965), *J. Am. Chem. Soc. 87*, 1833.

Flory, P. J., Orwall, R. A., Vrij, A. (1964), *J. Am. Chem. Soc. 88*, 3507.

Fujita, H. (1990), *Polymer Solution*. Amsterdam: Elsevier Applied Science.

Fujita, H., Hashimoto, T., Takenaka, M. (1989), *Macromolecules 22*, 4663.

Furukawa, H. (1978), *Progr. Theor. Phys. 59*, 1072.

Furukawa, H. (1979), *Phys. Rev. Lett. 43*, 136.

Furukawa, H. (1984), *Physica A. 123*, 497.

Furukawa, H. (1986), *Phys. Rev. B, Rapid Commun. 33*, 638.

Furukawa, H. (1988), *J. Appl. Crystallogr. 21*, 805.

Furukawa, H. (1989), *J. Phys. Soc. Jpn. 58*, 216.

Green, P. F., Doyle, B. L. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2402.

Gulari, E., Collings, A. F., Schmidt, R. L., Pings, C. J. (1972), *J. Chem. Phys. 56*, 6169.

Gunton, J. D., San Miguel, M., Sahni, P. S. (1983), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 8: Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.). London: Academic Press, pp. 269–466.

Hadziioannou, G., Skoulios, A. (1982), *Macromolecules 15*, 258.

Han, C. C. (Ed.) (1984), *Advances in Chemistry Series 206, Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*. Washington: Am. Chem. Soc.

Han, C. C. (1988), in: *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems*: Nagasawa, M. (Ed.). Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, pp. 223–247.

Han, C. C., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Glen Hargis, I., Aggarwal, S. L. (1990), *Mat. Res. Soc Symp. Proc. 166*, 469.

Hasegawa, H., Tanaka, H., Yamasaki, K., Hashimoto, T. (1987), *Macromolecules 20*, 1651.

Hasegawa, H., Shiwaku, T., Nakai, A., Hashimoto, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter:* Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum, pp. 457–462.

Hashimoto, T. (1987a), in: *Thermoplastic Elastomers*: Legge, N. R., Holden, G., Schroeder, H. (Eds.). Munich, Vienna, New York: Hanser, pp. 350–383.

Hashimoto, T. (1987b), in: *Current Topics in Polymer Science*, Vol. II: Ottenbrite, R. M., Utracki, L. A., Inoue, S. (Eds.). Munich: Hanser, pp. 200–242.

Hashimoto, T. (1988a), *Phase Transitions 12*, 47.

Hashimoto, T. (1988b), in: *Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter:* Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York, London: Plenum, pp. 421–432.

Hashimoto, T. (1992), in: *Progress in Pacific Polymer Science, Proc. 2nd Pacific Polym. Conference:* Imanishi, Y. (Ed.). Heidelberg, Berlin: Springer, in press.

Hashimoto, T., Fujioka, K. (1991), *J. Phys. Soc. Jpn. 60*, 35.

Hashimoto, T., Shibayama, M., Kawai, H. (1980), *Macromolecules 13*, 1237.

Hashimoto, T., Shibayama, M., Fujimura, M., Kawai, H. (1983), in: *Block Copolymers Science and Technology:* Meier, D. J. (Ed.). New York: MMI press. Harwood Academic, pp. 63–108.
Hashimoto, T., Sasaki, K., Kawai, H. (1984), *Macromolecules 17*, 2812.
Hashimoto, T., Itakura, M., Hasegawa, H. (1986 a), *J. Chem. Phys. 85*, 6118.
Hashimoto, T., Itakura, M., Shimidzu, N. (1986 b), *J. Chem. Phys. 85*, 6773.
Hashimoto, T., Takebe, T., Suehiro, S. (1986 c), *Polym. J. 18*, 123.
Hashimoto, T., Tanaka, H., Hasegawa, H. (1988 a), in: *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems:* Nagasawa, M. (Ed.). Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, pp. 257–283.
Hashimoto, T., Takebe, T., Suehiro, S. (1988 b), *J. Chem. Phys. 88*, 5874.
Hashimoto, T., Izumitani, T., Takenaka, M. (1989 a), *Macromolecules 22*, 2293.
Hashimoto, T., Takenaka, M., Izumitani, T. (1989 b), *Polym. Commun. 30*, 45.
Hashimoto, T., Tanaka, H., Iizuka, N. (1989 c), in: *Space-Time Organization in Macromolecular Fluids:* Tanaka, F., Doi, M., Ohta, T. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 2–12.
Hashimoto, T., Takenaka, M., Jinnai, H. (1989 d), *Polym. Commun. 30*, 177.
Hashimoto, T., Hasegawa, H., Takenaka, M., Jinnai, H., Sakurai, S., Han, C. C. (1989 e), in: *Proc. of the Taniguichi Conf. – International Conference on Polymer Research by Neutron Scattering, Nov. 7–9.* Kyoto, pp. 137–145.
Hashimoto, T., Takebe, T., Fujioka, K. (1990 a), in: *Dynamics and Patterns in Complex Fluids:* Onuki, A., Kawasaki, K. (Eds.). Berlin: Springer.
Hashimoto, T., Tanaka, H., Hasegawa, H. (1990 b), *Macromolecules 23*, 4379.
Hashimoto, T., Kimishima, K., Hasegawa, H. (1991 a), *Macromolecules 24*, 5704.
Hashimoto, T., Takenaka, M., Jinnai, H. (1991 b), *J. Appl. Cryst. 24*, 457.
Hashimoto, T., Takenaka, M., Izumitani, T. (1992 a), *J. Chem. Phys. 97*, 679.
Hashimoto, T., Koizumi, S., Hasegawa, H., Izumitani, T., Hyde, S. (1992 b), *Macromolecules 25*, 1433.
Hayakawa, H., Koga, T. (1990), *J. Phys. Soc. Jap. 59*, 3542.
Helfand, E., Fredrickson, G. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2468.
Helfand, E., Wasserman, Z. R. (1976), *Macromolecules 9*, 879.
Helfand, E., Wasserman, Z. R. (1978), *Macromolecules 11*, 960.
Helfand, E., Wasserman, Z. R. (1980), *Macromolecules 13*, 994.
Higgins, J. S., Fruitwala, H. A., Tomlins, P. E. (1989), *British Polym. J. 21*, 247.
Hill, R. G., Tomlins, P. E., Higgins, J. S. (1985 a), *Polymer 26*, 1708.
Hill, R. G., Tomlins, P. E., Higgins, J. S. (1985 b), *Macromolecules 18*, 2555.
Hong, K. M., Noolandi, J. (1981), *Macromolecules 14*, 727.
Hong, K. M., Noolandi, J. (1983), *Macromolecules 16*, 1083.
Ijichi, M., Hashimoto, T. (1988), *Polym. Commun. 29*, 135.
Inaba, N., Sato, K., Suzuki, S., Hashimoto, T. (1986), *Macromolecules 19*, 1690.
Inaba, N., Yamada, T., Suzuki, S., Hashimoto, T. (1988), *Macromolecules 21*, 407.
Inoue, T., Soen, T., Hashimoto, T., Kawai, H. (1969), *J. Polym. Sci. A2, 7*, 1283.
Izumitani, T., Hashimoto, T. (1992), unpublished results, to be submitted.
Izumitani, T., Takenaka, M., Hashimoto, T. (1990), *J. Chem. Phys. 92*, 3213.
Jinnai, H., Takenaka, M., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Han, C. C. (1990), *Poly. Prepr., Am. Chem. Soc. 31, 141*, a paper to be submitted.
Jinnai, H., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Han, C. C. (1991), *Macromolecules 24*, 282.
Kawanishi, K., Komatsu, M., Inoue, T. (1987), *Polymer 28*, 980.
Kawasaki, K., Kawakatsu, T. (1990), *Macromolecules 23*, 4006.
Kawasaki, K., Sekimoto, K. (1987), *Europhys. Lett. 4*, 339.
Kawasaki, K., Ohta, T., Kohrogui, M. (1988), *Macromolecules 21*, 2972.
Kawasaki, K., Koga, T., Kawakatsu, T. (1992), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, in press.
Koga, T., Kawasaki, K. (1991), *Phys. Rev. A44*, 817.
Koga, T., Kawasaki, K., Hashimoto, T., Takenaka, M. (1992), in preparation.
Komura, S., Osamura, K., Fuji, H., Takeda, T. (1984), *Phys. Rev. B30*, 2844.
Komura, S., Osamura, K., Fuji, H., Takeda, T. (1985), *Phys. Rev. B31*, 1278.
Krämer, H., Wolf, B. A. (1985), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 6*, 21.
Kyu, T., Lim, D. S. (1990 a), *Chemtracts: Macromol. Chem. 1*, 37.
Kyu, T., Lim, D. S. (1990 b), *J. Chem. Phys. 92*, 3994, 3951.
Kyu, T., Lim, D. S. (1991), *Macromolecules 24*, 3645.
Kyu, T., Saldanha, J. M. (1988), *Macromolecules 21*, 1021.
Kyu, T., Saldanha, J. M. (1990), *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 28*, 97.
Langer, J. S., Bar-on, M., Miller, H. D. (1975), *Phys. Rev. A11*, 1417.
Leibler, L. (1980), *Macromolecules 13*, 1602.
Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V. (1961), *J. Phys. Chem. Solids 19*, 35.
Lee, H. S., Kyu, T. (1990), *Macromolecules 23*, 459.
Ma, S. K. (1976), *Modern Theory of Critical Phenomena*. London. Amsterdam: Benjamin/Cummings.
Manson, J. A., Sperling, L. H. (1976), *Polymer Blends and Composites*. New York, London: Plenum.
McMaster, L. P. (1975), *Adv. Chem. Ser. 142*, 43.

Meier, D. J. (1969), *J. Polym. Sci. C26*, 81.
Meier, D. J. (1987), in: *Thermoplastic Elastomers:* Legge, N. R., Holden, G., Schroeder, H. E. (Eds.). New York: Hanser, pp. 269–301.
Milner, S. T. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1477.
Mori, K., Tanaka, H., Hashimoto, T. (1987), *Macromolecules 20*, 381.
Nakai, A., Shiwaku, T., Hasegawa, H., Hashimoto, T. (1986), *Macromolecules 19*, 3008.
Nakai, A., Shiwaku, T., Hasegawa, H., Hashimoto, T. (1992), in preparation.
Noolandi, J., Hong, K. M. (1980), *Ferroelectrics 30*, 117.
Nakatani, A., Kim, H., Takahashi, Y., Matsushita, Y., Takano, A., Bauer, B. J., Han, C. C. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 795.
Nojima, S., Ohyama, Y., Yamaguchi, M., Nose, T. (1982), *Polym. J. 14*, 907.
Nose, T. (1987), *Phase Transitions 8*, 245.
Nose, T. (1989). in: *Space-Time Organization in Macromolecular Fluids:* Tanaka, F., Doi, M., Ohta, T. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 40–50.
Ohta, T., Kawasaki, K. (1986), *Macromolecules 19*, 261.
Ohta, T., Nozaki, H. (1989), in: *Space-Time Organization in Macromolecular Fluids:* Tanaka, F., Doi, M., Ohta, T. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 51–57.
Okada, M., Han, C. C. (1986), *J. Chem. Phys. 85*, 5317.
Onuki, A. (1986), *J. Chem. Phys. 85*, 1122.
Onuki, A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2472.
Onuki, A. (1990), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 3427.
Onuki, A., Hashimoto, T. (1989), *Macromolecules 22*, 879.
Onuki, A., Kawasaki, K. (1979a), *Ann. Phys. (N.Y.) 121*, 456.
Onuki, A., Kawasaki, K. (1979b), *Phys. Lett. 72A*, 233.
Onuki, A., Yamazaki, K., Kawasaki, K. (1981), *Ann. Phys. (N.Y.) 131*, 217.
Oono, Y., Puri, S. (1988a), *Phys. Rev. A38*, 434.
Oono, Y., Puri, S. (1988b), *Mod. Phys. Lett. B2*, 861.
Orwall, R. A., Flory, P. J. (1967), *J. Am. Chem. Soc. 89*, 6814.
Pincus, P. (1981), *J. Chem. Phys. 75*, 1996.
Pistoor, N., Binder, K. (1988), *Colloid & Polym. Sci. 266*, 132.
Puri, S., Oono, Y. (1988), *Phys. Rev. A38*, 1542.
Porod, G. (1951), *Koll. Z. 124*, 83.
Porod, G. (1952a), *Koll. Z. 125*, 51.
Porod, G. (1952b), *Koll. Z. 125*, 108.
Rangel-Nafaile, C., Metzner, A. B., Wissbrum, K. F. (1984) *Macromolecules 17*, 1187.
Sakurai, S., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Glen Hargis, I., Aggarwal, S. L., Han, C. C. (1990a), *Macromolecules 23*, 451.
Sakurai, S., Jinnai, H., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Han, C. C. (1990b), *Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., Am. Chem. Soc. 31*, 147.
Sakurai, S., Jinnai, H., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Han, C. C. (1991), *Macromolecules 24*, 4839.
Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. (1976). *J. Phys. Chem. 80*, 2352, 2568.
Sasaki, K., Hashimoto, T. (1984), *Macromolecules 17*, 2818.
Sato, T., Han, C. C. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 2057.
Schwahn, D., Yee-Madeira, H. (1987), *Colloid & Polym. Sci. 265*, 867.
Schwahn, D., Mortensen, K., Yee-Madeira, H. (1987a), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1544.
Schwahn, D., Mortensen, K., Springer, H., Yee-Madeira, H., Thomas, R. (1987b), *J. Chem. Phys. 87*, 6078.
Schwahn, D., Hahn, K., Streib, J., Springer, T. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 8383, and private communication.
Schwahn, D., Springer, T., Janssen, S., Hädicke, E. (1991), *J. Appl. Cryst. 24*, 685.
Schmidt, R., Wolf, B. A. (1979), *Colloid & Polym. Sci. 257*, 1188.
Shibayama, M., Hashimoto, T., Kawai, H. (1983), *Macromolecules 16*, 1434.
Shinozaki, A., Oono, Y. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 173.
Silverberg, A., Kuhn, W. (1954), *J. Polym. Sci. 13*, 21.
Snyder, H. L., Meakin, P. (1983), *J. Chem. Phys. 79*, 5588.
Strobl, G. R. (1985), *Macromolecules 18*, 558.
Takahashi, M., Horiuchi, H., Kinoshita, S., Ohyama, Y., Nose, T. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55*, 2687.
Takebe, T., Hashimoto, T. (1988), *Polym. Commun. 29*, 261.
Takebe, T., Sawaoka, R., Hashimoto, T. (1989), *J. Chem. Phys. 91*, 4369.
Takebe, T., Fujioka, K., Sawaoka, R., Hashimoto, T. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 5271.
Takenaka, T., Hashimoto, T. (1992), *J. Chem. Phys. 96*, 6177.
Takenaka, M., Izumitani, T., Hashimoto, T. (1987), *Macromolecules 20*, 2257.
Takenaka, M., Tanaka, K., Hashimoto, T. (1989), in: *Multiphase Macromolecular Systems:* Culbertson, B. M. (Ed.). New York: Plenum, pp. 363–384.
Takenaka, M., Izumitani, T., Hashimoto, T. (1990), *J. Chem. Phys. 92*, 4566.
Tanaka, H., Hashimoto, T. (1988), *Polym. Commun. 29*, 212.
Tanaka, H., Hasegawa, H., Hashimoto, T. (1991), *Macromolecules 24*, 240.
ten Brinke, G., Karasz, F. E., MacKnight, W. J. (1983), *Macromolecules 16*, 1827.
Thomas, E. L., Alward, D. B., Kinning, D. J., Martin, D. C., Handlin, Jr., D. L., Fetters, L. J. (1986), *Macromolecules 19*, 2197.
Tirrell, M. (1986), *Fluid Phase Equilib. 30*, 367.
Tomlins, E., Higgins, J. (1989), *J. Chem. Phys. 90*, 6691.
Utracki, L. A. (1989). *Polymer Alloys and Blends* Munich, Vienna, New York: Hanser.
Ver Strate, G., Phillippoff, W. (1974). *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 12*, 267.
Vrahopoulou, E. P., McHugh, A. J. (1987), *J. Non-Newtonian Fluid Mech. 25*, 157.
Walsh, D. J., Higgins, J. S., Maconnachie, A. (Eds.)

(1985), *Polymer Blends and Mixtures*, Nato ASI Series.
Warner, M., Higgins, J. S., Carter, A. J. (1983). *Macromolecules 16*, 1931.
Whitmore, M. D., Noolandi, J. (1985), *Macromolecules 18*, 2486.
Wu, X-L., Pine, D. J., Dixon, P. K. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 2408.
Yanase, H., Moldenaers, P., Mewis, J., Abetz, V., van Egmond, J. W., Fuller, G. G. (1991), *Rheol. Acta 30*, 89.
Yang, H., Shibayama, M., Stein, R. S., Shimidzu, N., Hashimoto, T. (1986a), *Macromolecules 19*, 1667.
Yang, H., Stein, R. S., Han, C. C., Bauer, B. J., Kramer, E. J. (1986b), *Polym. Commun. 27*, 132.

一般阅读资料

Binder, K. (1991), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 5: *Phase Transitions in Materials:* Haasen, P. (Ed.). Weinheim: VCH Publishers, Ch. 7.
de Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca, London: Cornell Univ. Press.
Doi, M., Edwards, S. F. (1986), *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon Press.
Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ. Press.
Guinier, A., Fournet, G. (1955), *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley; London: Chapman & Hall.
Gunton, J. D., San Miguel, M., Sahni, P. S. (1983), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 8: Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.). London: Academic Press, pp. 269–466.
Hashimoto, T. (1987), in: *Thermoplastic Elastomers:* Legge, N. R., Holden, G., Schroeder, H. (Eds.). Munich, Vienna, New York: Hanser, pp. 200–242.
Hashimoto, T. (1988), *Phase Transition 12*, 47.
Hashimoto, T., Shibayama, M., Fujimura, M., Kawai, H. (1983), in: *Block Copolymer Science and Technology:* Meier, D. J. (Ed.). New York: MMI Press, Harwood Academic, pp. 63–108.
Ma, S. K. (1976), *Modern Theory of Critical Phenomena*. London, Amsterdam: Benjamin/Cummings.

7 结晶聚合物的弹性

David T. Grubb
Department of Materials Science and Engineering,
Cornell University, Ithaca, NY, U.S.A.
(徐懋 徐振森 译 施良和 校)

目录

符号与缩语表

符号	含义
A	链的面积;常数
b	纤维晶分数
B	体压缩率
C	弹性常数矩阵
C_1, C_2, C_3	聚乙烯全反式主链上的碳原子
c_{pq}	弹性常数
d	晶格面间距
D	拉伸柔量
E, E_t	杨氏模量
E_a	部分结晶聚合物中无序组分的模量
E_c	分子链方向的晶体模量,同 E_3^c
E_f	增强原纤维的模量
E_{app}	表观模量
E_{matrix}	基体模量(纤维复合材料模型)
E_D	缠结缺陷区模量
E_1^a, E_3^a	非晶态(区)模量
E_1^c, E_3^c	结晶(区)模量
$E_\parallel$	纤维方向拉伸模量
$E_\perp$	垂直纤维方向的拉伸模量
$E_\perp^a, E_\perp^c$	各向异性体中非晶相和结晶相的横向模量
f	分数长度
F	力
f_p	键形变时的横向力
f_t	键形变时的拉伸力
G, G_{ij}	剪切模量
G_m	基体的剪切模量(纤维复合材料模型)
$G_\parallel$	绕纤维轴的扭转模量

i, j　整数($1 \leqslant i, j \leqslant 3$)

J　剪切柔量

J_0, J_∞　J 的瞬时弹性值和长期值

K　体模量

k_1　C—C 键拉伸力常数

k_a, k_p　C_1—C_2—C_3 键的弯曲力常数

L　分子链单元的长度

L_c　结晶原纤维的长度

L_1, L_{11}　横向超声模量

L_3, L　纵向超声模量

l　键长

p　流体静压;一条结晶链穿过非晶区进入下一个片晶的概率

P　弹性性质(用于 Tsai-Halpin 方程的一般形式)

P_a, P_c　非晶相及结晶相的 P 性质

p, q　整数($1 \leqslant p, q \leqslant 6$)

r_c　结晶纤维的半径

S　柔量矩阵

S′　样品的柔量矩阵

$s_{p,q}$　柔量常数,矩阵 S 的元

$s_{p,q}$　矩阵 S' 的元

s^{a}_{pq}, s^{c}_{pq}　两相模型样品柔量矩阵的元

v　声速

V_f　原纤维分数

v_l　浸液中的声速

α　键角,结晶度

γ_{ij}　剪切应力

$\varepsilon_a, \varepsilon_c$　非晶相和晶格中的拉伸应变

ε_p　拉伸应变分量

η　Tsai-Halpin 方程中的参量

2θ　衍射角

θ_L, θ_T　纵向和横向超声波的临界入射角

λ　X 射线波长;晶区宽度(高柳模型)

λ_m　分子链的 LAM 波长

ν_m　分子链的 LAM 频率

ν_{ij}　泊松比

$\nu_{\perp}, \nu$　具有纤维对称性的泊松比

ξ　Tsai-Halpin 方程中的几何参量

ρ　密度

ρ_c　分子链密度

σ_a, σ_c　非晶相和结晶相的拉伸应力

σ_p　拉伸应力分量

σ_s　样品的拉伸应力

τ_{pq}　剪切应变

ϕ　相对于纤维轴的倾角

ϕ^a, ϕ^c　非晶相和结晶相内分子链的 ϕ

ψ　晶区长度(高柳模型)

ASTM　美国测试和材料学会

CVDO　完全忽略微分交迭

DMTA　动态力学热分析

ipp　全同立构聚丙烯

ISO　国际标准化组织

LAM　纵向声模式

LCAO　原子轨函数的线性组合

LVDT　线性差动变压器

MNDO　修改忽略微分交叠

NMR　核磁共振

PBO　聚对亚苯基苯并双噁唑

PBZT　聚对亚苯基苯并双噻唑

PE　聚乙烯

PET　聚对苯二甲酸乙二醇酯

PEO　聚氧乙烯

POM　聚甲醛

PTFE　聚四氟乙烯

SAXS　小角 X 射线散射

· p. 305 ·

7.1 引　　言

7.1.1 本章概况与范围

固体聚合物的大部分应用都在一定程度上有赖于它们的力学性能。一个固体的最基本的力学性能是它的刚度、强度和韧性。刚度反映一个物体抗拒弹性变形的能力，它是物体所受载荷与它形变量的比值。这一比值随物质而异，也依赖于物体的形状。物质的这种性质可用模量表示，即应力与应变之比或用柔量表示，即应变与应力之比。若除去载荷后试样可立即恢复其原始的形状，则形变是弹性的。强度是材料因断裂或不可逆形变而破坏时的应力。韧性则是使材料发生断裂所须作的功的量度，力学性能中关于塑性变形和破坏等复杂的问题将在第 10 章和第 15 章中讨论。

在传统的材料科学中通常讨论的是金属材料。这时固体的弹性性能并不是十分引人兴趣的。模量被看作是对结构不敏感的，而强度与韧性则是受微观结构影响的力学性能。模量是很基本的，它与键强因而也与熔点相联系。弹性常数可从对单晶样品的直接测量中得到，也可根据已知的晶体结构由键的力函数计算。它们的弹性性能通常是接近各向同性的，并与温度无关，因此只须用一个叫做模量的数字来描述弹性。

对聚合物而言，一个固体样品的弹性同样是一个非常基本的物理量，但它可以是明显地依赖于结构的，各向异性的和有速率和温度依赖性的。同一聚合物的不同试样和用不同方式测量得到的模量值可以有数量级的差别，绝大部分聚合物都显示粘弹性。粘弹性在第 9 章中专门讨论。在这里只想指出粘弹性固体即使在低应力下也会表现出随时间变化的形变量。在弹性性能的测量时必须考虑到这一点，特别应记住模量将是时间的函数。测量越慢，形变量就越大，也就是更大的应变量，材料显得越软。总的说来随时间而变的变形是热活化的，在高温下变化更快。因此，除了时间依赖性外模量还强烈地依赖于温度。

实际的结晶性聚合物样品并不是一个简单的多晶体。在小的聚合物晶体之间有许多无序的界面区，因此结晶性聚合物最多也只是部分有序的。它们通常被认为是由两相组成的，是完善的晶体和完全无序的物质的混合物。它们也因此常被称谓“半结晶的”或“部分结晶的”。一般来说晶体比非晶相更致密、更刚硬。因此，晶体模量是实际试样模量的上限。将试样的模量与晶体模量相比可以帮助我们判断，还有多少提高的可能，假如工作的目的是得到刚硬的材料。

· p. 306 ·

聚合物晶体是平行分子链的有序组合。分子链之间的相互作用比主链的共价键要弱得多。因此这种晶体本质上就是各向异性的。通常无法得到大尺寸的完善的聚合物晶体，因此晶体的力学性能不可能由直接的力学测量获得。利用 X 射线衍射或振动光谱的间接测量结果需要很认真的分析，它们之间经常互不相符，晶体的弹性常数的理论估算现在是可以做到的，但可能并不准确。

假如晶体中分子链的构象使链的伸展与共价键的弯曲和拉伸相关连，则它将是很刚硬的，晶体的各向异性程度也会很高。若它的构象呈螺旋状，分子可以通过解螺旋得到伸

展，只需要绕化学键的旋转，分子链就显得较柔软。对分子刚度的模拟计算可以很好地给出晶体在分子链方向上刚度的一级近似。这类模拟工作已开展相当时间。现在可以利用半经验的键的特性来模拟整个晶体结构，很好地估算分子链轴方向的模量和晶体的整套弹性常数。由于计算方面的要求限制了量子力学只能算单个分子链。

按定义非晶聚合物中分子链的构象可有很宽的分布，其中大部分是可通过键的旋转来实现变形的。因而玻璃态聚合物的刚度依赖于相邻分子链引起的对键旋转的限制和位垒。在一个杂乱无规的体系中这种限制的模拟是困难的。非晶聚合物固体性能在本书的第 2 章里讨论。

在有些情况下非晶材料的大块试样是可以得到并加以测试的，但无法确证部分结晶试样中的无序物质具有与它相同的性能。尤其是因为这些无序物质的尺寸很小，并受到包围在它们周围的晶体的制约。这种外加的作用会影响分子运动，因而也影响刚度。当试样被拉伸而结晶相取向时，非晶相区也会取向。在这里和以后关于力学模型的讨论中，"相"一词的使用是不严格的，它并不意味着一个具有确定性能的热力学平衡相。

这样，一个用两相模型来近似的部分结晶的聚合物试样是一个复合材料，其中两个组分的力学性能并不是很清楚的。要想模拟力学性能时，另一个严重的困难是两相的分布情况也是未知的。即使知道了物体内两相排列分布情况，要对一个复杂的结构给出一个自相一致的力学模型亦非易事。一个重要的例子是本书第 4 章中描述的球形层状结构。

不管用哪样的模型，一个真实的部分结晶聚合物的弹性性能不能单靠结晶和非晶相的弹性性能来预言。一些结构参量是必需要知道的，其中最重要的是取向和结晶度。显然，若分子或晶体的性能是高度各向异性的，而它们在试样中是取向排列的，则试样的弹性性能也将是各向异性的。由于通常链的方向是最刚硬的，分子链在流动或冷拉时的排列取向将增大试样在拉伸方向的刚度。一般来说部分结晶的试样的模量会随结晶度的增加而增大。当然，并不只有这两个结构参量会影响模量，具有相同取向和结晶程度的试样也可以有完全不同的模量值。高性能聚合物纤维的模量可接近完善的晶体的模量。这时，测量不同加工条件下的弹性性能，并与完善晶体的数据比较可用来研究试样结构中的不完善引起的力学缺陷。

• p. 307 •

7.1.2 弹性学中的定义和术语

结晶性聚合物中分子链的取向使它呈现各向异性，为了描述各向异性物体的弹性性能，胡克定律扩展到三维的笛卡尔坐标系，x、y、z。这时公式用缩略的形式给出：

$$\sigma_p = \sum_{q=1}^{q=6} c_{pq}\varepsilon_q,\ \varepsilon_p = \sum_{q=1}^{q=6} s_{pq}\sigma_q \tag{7·1}$$

c 是弹性常数矩阵，它的元素是 c_{pq}。每一元素 c_{pq} 等于除 ε_q 外全部其它应变元素均为零时的比值 σ_p/ε_q。s 是柔量矩阵，其元素是 s_{pq}。每一元素 s_{pq} 等于除 σ_q 外全部其它应力元素均为零时的比值 ε_p/σ_q。指数 1，2 和 3 分别相应 x，y 和 z 轴方向的正应力和伸长应变，4，5 和 6 则相应于 yz，xz 和 xy 平面内的切应力和切应变。这样 σ_4 也可写成 τ_{23}，而 ε_4 则可写成 γ_{23}。外部稳定性要求 $c_{pq}=c_{qp}$，这使得独立元素的数目由 36 个降为 21 个(Hearmon，1961)。若物体具有正交对称性，独立元素的数目减为 9 个，柔量矩阵的形式如下：

$$
S = \begin{vmatrix}
S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\
S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\
S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & S_{14} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}
\end{vmatrix} \tag{7-2}
$$

具有正交对称性的聚合物的各向异性弹性的常见的例子是经双轴拉伸或定幅拉伸的薄片。通常将薄片的拉伸方向选为 z 轴，x 轴是薄片平面内垂直 z 轴的方向。而 y 轴则是薄片的平面的法向；如图 7-1 所示。聚合物分子趋向于躺在薄片平面内、沿 z 轴方向排列的多于沿 x 轴方向的。在薄片面内机器方向和横向的拉伸柔量分别为 S_{33} 和 S_{11}。它们具有不同的值，并都小于一个各向同性物体的柔量，而垂直于平面方向上的柔量 S_{22} 则有更大的数值。这一面外的柔量在实际上是很难测的，它在许多情况下也没有实用意义。

图 7-1　具有正交对称的聚合物薄片的轴与柔量元素方向

· p. 308 ·

在单轴拉伸时，若 x、y 两方向上试样的尺寸相近，则 x 和 y 轴方向是无区别的。这种情况称作横向各向同性，或纤维对称性。描述这种试样只需 5 个独立的弹性常数。力学家会很自然地选 x 轴或轴 1 做为特征轴，也即纤维拉伸轴，但在聚合物纤维中通常用的是 z 轴或轴 3。这是因为拉伸时分子链轴沿纤维轴方向取向，而聚合物晶体中分子链的轴向通常记作 c 轴、z 轴或轴 3，因而柔量矩阵可写成式(7-3)。

$$
S = \begin{vmatrix}
S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\
S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\
S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} \sim S_{12})
\end{vmatrix} \tag{7-3}
$$

除非要对各向异性的弹性行为做细致的研究，力学实验的结果通常并不用弹性常数 s_{pq} 或 c_{pq} 表示，而是用一些工程常数。它们是杨氏模量，剪切模量和泊松比。

考虑一个具有正交对称性的物体，有一拉伸应力 σ_3 作用在 z 轴方向上。这时 $\sigma_1=\sigma_3$，其它应力均为零，有应变 ε_1、ε_2 和 ε_3。在轴 3 方向上的拉伸模量或杨氏模量 $E_3=\sigma_3/\varepsilon_3$，所以 $s_{33}=1/E_3$。这一实验中泊松比定义为 $\nu_{31}=-\varepsilon_1/\varepsilon_3$ 和 $\nu_{32}=-\varepsilon_2/\varepsilon_3$。这样，在其它应力为零时，$s_{31}=\varepsilon_1/\sigma_3=-\nu_{31}/E_3$。这一等式也可写成 $\nu_{31}=-s_{31}/s_{33}$。在正交对称试样中 yz 平面中的剪切实验可给出剪切模量 $G_{23}=1/s_{44}$。在柔量矩阵[式(7.2)]中对角线上各项是三个杨氏模量和三个切模量的倒数。不在对角线轴上的项和泊松比有关。总的来说，因 $s_{pq}=s_{qp}$，$\nu_{ij}=\nu_{ji}(E_i/E_j)$，一个正交对称物体的柔量是：

$$
S = \begin{vmatrix}
1/E_1 & -\nu_{21}/E_2 & -\nu_{31}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\
-\nu_{12}/E_1 & 1/E_2 & -\nu_{32}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\
-\nu_{13}/E_1 & -\nu_{23}/E_2 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12}
\end{vmatrix} \tag{7-4}
$$

各向同性物体只有单一值的 E,G 和 ν,只有两个弹性常数是独立的,因此,例如剪切模量就可由 E 和 ν 算出,$G=E/[2(1+\nu)]$。体模量 $K=[压力/(\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3)]$,拉伸柔量 $D=1/E$,剪切柔量 $J=1/G$ 或体压缩率 $B=1/K$ 也可用来描述这个物体,

再来看各向异性物体,用实验方法来得到全部的柔量元素是困难的,理论计算的元素通常用于完善的晶体,或非晶和部分结晶物体的估算。知道了全部的柔量元素,则弹性常数 c_{pq} 就可由矩阵转换得到 $C=S^{-1}$。对正交对称物体,剪切常数是简单的,而拉伸弹性常数则不然(McCullough,1977),例如 $c_{44}=1/s_{44}=G_{23}$,而

· p. 309 ·

$$
c_{33} = \frac{E_3[1-(E_2/E_1)\nu_{12}^2]}{1-2(E_3/E_1)\nu_{12}\nu_{23}\nu_{13}-(E_3/E_1)\nu_{13}^2-(E_3/E_2)\nu_{23}^2-(E_2/E_1)\nu_{12}^2} \tag{7-5}
$$

若有纤维对称性和取向轴 3,按式(7-3)有 $E_1=E_2=E_\perp$,$E_3=E_\parallel$,$G_{13}=G_{23}=G_\parallel$,$\nu_{13}=\nu_{23}=\nu_\parallel$ 和 $\nu_{12}=\nu_{21}=\nu_\perp$。这可大大简化弹性常数的表达式。就如式(7-5)可简化成

$$
c_{33} = \frac{E_\parallel}{1-2(E_\parallel/E_\perp)\nu_\parallel^2} \tag{7-6}
$$

在纤维的力学应用中,例如用作轮胎的簾子线,最重要的弹性常数是纤维轴向的拉伸模量 $E_\parallel$。横向的拉伸模量 $E_\perp$ 可能也是重要的,但所有横向性能都是很难测量的。绕纤维轴的扭转模量 $G_\parallel=\frac{1}{s_{44}}$ 可能是唯一可测定的另一个力学量。

由于声速和物体的密度和模量有关,力学性能也可通过纵向超声波速度的测量而得到。在横向应变为零时,这一实验可直接测得弹性常数或模量矩阵 C 的一个元素。以 z 为纤维轴的物体[式(7-3)],沿轴向的纵向超声模量 L_3 或 $L_\parallel=c_{33}$,而 L_1 或 $L_\perp=c_\parallel$。但要指出 $L_\parallel\neq 1/s_{33}$,也即通常的 $E_\parallel$。

7.1.3 单位

模量或应力的国际标准单位是帕(Pa),它是 1Nm^{-2}。物体的模量值可以超过 10^9Nm^{-2} 或 1GPa。其它可能用到的单位有 dyne · cm^{-2},psi(磅 · 吋$^{-2}$),kg · mm^{-2} 或 kg · cm^{-2}。它们之间的关系是

$$
1\text{GPa} = 10^{10}\text{dyne}\cdot\text{cm}^{-2} = 101.9\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2} = 145000\text{psi} = 145\text{kpsi}
$$

柔量的单位是模量的倒数,如 m^2/N 等。在"实用"的单位制中质量单位的使用很混乱,用质量表示力,其数值等于该质量受到的重力。在产品的质量十分重要的应用中,人们常用比模量来考核,它是物体模量与密度的比值。这种衡量方法使聚合物看起来优于金属或陶瓷。它的单位是 J · kg^{-1},也可转换为 $(\text{m/s})^2$。比模量也常被错误地以吋表示。这是因在用磅 · 吋$^{-2}$为单位表示模量除以用磅 · 吋$^{-3}$为单位的密度时,错误地把用磅表示的力和

质量视为等同而消去的结果。比模量也在纤维科学中使用，因为细纤维的横截面很难测定。这时比模量的单位是 $N \cdot tex^{-1}$ 和 $g \cdot denier^{-1}$。denier 和 tex 是单位长度质量的单位也是密度和截面积的乘积。它们可简单地由测定已知长度纤维的重量而得到（$1tex = 10^{-6}kg \cdot m$ 或 $1g \cdot km^{-1}$，而 $1g \cdot denier = 0.9N \cdot tex^{-1}$）。这样就有：

$$1MJ \cdot kg^{-1} = 1km^2s^{-2} = 10^6m^2s^{-2} = 1N \cdot tex^{-1}$$

7.1.4 非理想弹性

• p. 310 •

前面给出的模量定义假设了应力与应变间有确定的比值，不随所加载荷而变，也即弹性是线性的。有时人们还用工程应力和工程应变。它们是与试样的原始截面和原始长度相关联的。这些都只适用于小应变。更为根本的是任何一个弹性的讨论都假定了弹性和塑性应变可以很清楚地区分开。实际聚合物的力学变形并不满足上述理想弹性的任何一个假定。

最重要的非理想弹性行为是部分结晶材料的粘弹性，这是和材料中的无序组分有关的。通常假定聚合物晶体本身是简单的弹性体，具有确定的塑性屈服点。

7.1.4.1 粘弹性

粘弹特性有实用重要性，也有助于认识变形的分子机制（见本卷第 9 章）。这里重要的是一切弹性测量和定义都必须考虑到位移量中不可避免的塑性流动组分。试样刚度的所有数据都将依赖于实验的时间尺度。用固定载荷的蠕变实验、固定伸长的应力弛豫实验和交变载荷下得到的柔量值可以是各不相同的。与由简单的，夹具等速移动的拉伸实验所得的柔量相比，它们都有更好的定义。在确切的试验条件未知的情况下，通常不能做出有意义的比较。例如，材料供应者在不给出所用应变速率或 ASTM 标准测试号时提供产品的模量是无用的。若刚度是一个关心的热点时，人们可能会采用高应变速率或超声测量。这将给出高的模量值，它对你考虑的实际应用可能并不适合。

弹性形变在去载时是立即回复的，而塑性形变是永久的不可回复的。聚合物材料在加载时是如何变形的。在去载时，形变缓慢回复，24h 后是否就回复到原样？这是一个普遍的现象。就如你在铺有地毯的地面上移动家具时看到的，重物压倒了地毯上的纤维，它们要回复几小时甚至几天才能使地毯上的压痕消失。这被称谓延迟的弹性响应或滞弹性响应。一般来说这是聚合物链的远程相互作用和长弛豫时间引起的。假如一个金属能受到一个恒定的载荷，它缓慢地伸长，这是蠕变。这是一种塑性变形，而这时弹性模量是一个常数。一个聚合物在恒定载荷下缓慢伸长时，它可以是蠕变也可以是表明柔量由它的即时值 J_0 增加到它的更大的长时间值 J_∞。区别这两种情况的唯一办法是让样品长时间弛豫，再看有多少形变是可回复的（Turner，1966）。

7.1.4.2 非线性弹性

• p. 311 •

简单物质经常是线弹性的。在小应变时，应力是应变的线性函数，因此在载荷增加时模量或柔量是一个常量。在许多聚合物体系中情况不是这样，柔量常随载荷增大。这样，

在测量模量时必须给出在由应力-应变曲线确定斜率时所用到的最大应变值。使用精确的并很好调整的测试仪器，这时夹具和接头的运动不致破坏了测试的最起码部分，因而可测到高的模量值。对粘弹性体系，它的柔量是时间和温度的函数，情况很快就变得十分复杂。刚度值在力学测试过程中是可变化的，这可以是因为材料的结构发生变化，也可是因受力时间增加的缘故。在大部分情况，测试是在标准条件下进行的，并忽略了非线性行为。

因为各向异性物体的方程式中包含了许多未知数，考虑非线性的研究基本上都是建立在经验的或曲线拟合的基础上(Arridge，1975)。这些研究的主要目的是由其它条件下的测试结果来预测诸如蠕变和循环加载等条件下的弹性性质。对一些高模量纤维的非线性弹性行为，可由分子链在应力下的取向或几何的变化来预测或说明(Northoltand Van der Hout，1985；Wierschke et al.，1992)。曾经发现芳香聚酰胺纤维的模量随蠕变过程增大(Rogozinsky，Bazhenov，1992)。

7.1.4.3 大应变

在非小应变时，虎克弹性的许多因子需要改变，测试的方法也要变化。考虑在恒定夹具移动速度下的拉伸试验。在大应变时试样的长度和截面积并不保持恒定。这意味着应变速率在下降，而载荷的变化与应力的改变不一致。为了保持恒定的应变速率，夹具的移动必须加速。金属和大部分其它材料在小的弹性应变时就发生破坏，因而对它们来说这在实际上不是一个重要的问题。曾有人发展了大应变时的线弹性理论(Green，Adtkins，1970；Arridge 1975)，在高分子科学中主要用于描述橡胶弹性(本卷第8章)。这时未应变物体是各向同性的，伸长可几倍于原始长度。当部分结晶的聚合物制成很强的纤维时，它们的弹性形变只有1%～2%。虽然这比弹性体可能的伸长要小得多，但它已足以引起分子链取向的改变。对具有刚性分子链的高取向体系，它可以增大表观的拉伸模量(Northolt，1980)。

7.2 弹性性质的实验测定

7.2.1 准静态测量

准静态指的是试验时测量是在一个相对较长的时间尺度上进行的，通常的范围是1～100s。有两类测试方法。在一类方法中样品的尺寸和其它测试条件都是由一些标准组织，如ASTM或ISO设定的。绝大部分这种测试采用标准的材料试机，带夹具的十字头由螺杆或液压驱动下定速移动。

由于样品的标记长度，十字头速度和测定模量时的应变值都是设定的，因此测试的时间尺度也是标准化的。ASTM D 2990-77，D 638-77a，D 882-75b是固体聚合物样品标准测试的例子。

• p. 312 •

在这些测试中应变速率通常在10^{-4}～$10^{-1}s^{-1}$的范围。许多实用的部分结晶聚合物的模量在这范围内并不随应变速率而明显变化，只是随测试速率的增加而缓慢增大。因而这些测试可对弹性性质给出可靠的，可重复的测量结果。大部分方法只是针对拉伸和扭转剪

切的，并主要用于模压片或注塑条等各向同性的样品。在待测样品量不足时，可改用较小尺寸的试样，但要损失精度。

在另一类测试中追溯的是弹性性质的更为基本的测量。将一个恒定的载荷作用一定时间后测定试样的应变。若所用时间为10s，则得到的就是10s蠕变柔量。施加不同的载荷就可以得到一条等时应力-应变曲线，见图7-2。这可用于研究非线性弹性，也可简单地用于确证所测的载荷和伸长是否足够小而处于线弹性区域。静态模量或长时间柔量 J_∞ 原则上可由一定时间尺寸内的结果外推到时间无穷大而得到，但这不是常做的。

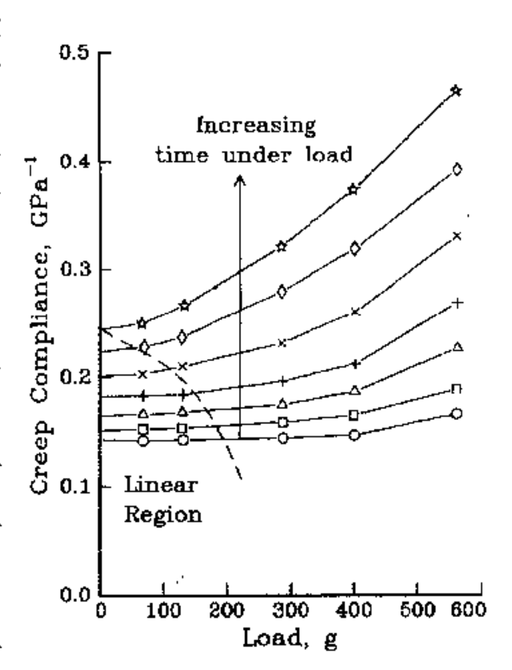


图7-2　全同立构聚丙烯单丝等时蠕变柔量的载荷依赖关系。加载时间分别为15s、40s、100s、300s、1000s和9300s（引自Ward和Onat，1963）

用于这类拉伸试验的设备要求并不很高。载荷的施加是在试样上挂重物。聚合物样品一般并不刚硬，因此设备的柔量不是问题。位移测量用线性差动变压器，通常来说精度已很足够。需更高精度时可用伸长计直接测量样品长度。但若聚合物不很刚硬，伸长计的夹口会使试样局部变形，这时需用光学伸长计或其它非接触式传感器。为了温度控制可将样品安装在一个管子里，管子则放在有温度控制的油浴里（Ward，1964），或放在一个通有冷气流的环形管里。

各向同性样品的剪切模量可通过棒或管子的扭转来测定，但准静态测量不普遍。由光束偏转来测量扭转应变是既简便又精确的方法（McCrum和Morris，1964）。参量 E,G,K 和 ν 之间普遍关系可用于得到泊松比和体压缩率，例如 $\nu=E/(2G)+1$。泊松比也可直接由拉伸时的横向收缩来测定。

• p.313 •

许多专门的力学测试方法被设计用于一些特殊的目的。例如Saimoto（1986）描述了如何在拉伸试验时施加一个快速变化的应变速率。测得的应力可用于获得试样在塑性变形时1s时间尺度时的弹性性质。其目的是检测由变形引起的性质变化，这种变形的弛豫可比通常的测试要快。

在Ward的书（1983，见10.3节）中详细讨论了各向异性样品弹性常数的准静态测量。重要的是应记住高度取向的结晶聚合物的力学各向异性可达10∶1甚至100∶1，远高于其它类物质。正常的直觉在这里会不适用。在平行于刚劲方向的拉伸试验时，由于夹持样品引起的不均匀应力要到试样长度是其直径的许多倍时才会消失，因而需用长的或非常薄的试样（Folkes和Arridge，1975）。

片状试样面内的伸长柔量，s_{33} 和 s_{11}，是容易测量的，只要按正确的方向切出试样。其它的就不那么容易，对各向异性试样要定出一整套九个弹性常数是一个长时间的复杂的工作。关于PET拉伸样品测定的研究可在Ladizesky和Ward（1973），Wilson等（1976a，b，

c)及 Lewis 和 Ward(1980a)等一系列文章中看到。早期的工作证明这些试样具有正交对称性，且模量的时间依赖性很小排除了一组实验问题。测定垂直平面方向的伸长柔量 s_{22} 需对试样进行压缩试验。试样和加压器接触面间的摩擦问题使表观柔量值随试样的尺寸而异。Wilson 等(1976c)对这一问题做过详细的分析，在 PET 和钢接触时，摩擦力会阻止被压试样中的横向运动。

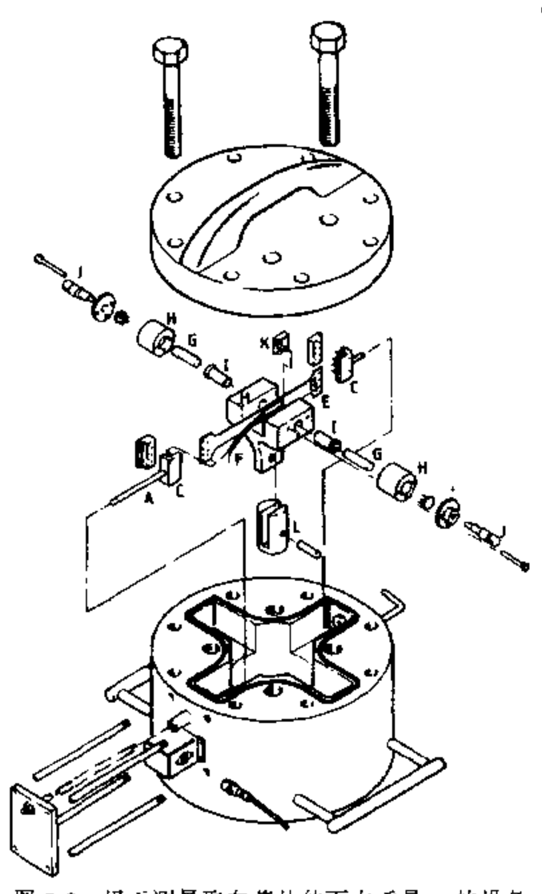


图 7-3　用于测量取向薄片的面内柔量 s_{22} 的设备部件分解图[引自 Akindayini 等(1986)](A)活塞，(B)样品，(C)夹具，(F)霍尔效应磁场传感器，(G)同极性相邻的永久磁铁，(H)至(K)定位和定线装置

在没有横向位移时，测到的实际上是 c_{33} 而不是 s_{33}。对其它弹性常数的计算需要转回到柔量上，而这将降低精度。Akindayini (1986)给出了另一种方法，这时试样受到一个流体静压 p，同时有一个拉伸应力 $2p$ 作用在与 x 和 z 方向成45°的方向上。其结果是膜面内的切应力和沿 y 方向的一个拉伸压缩应力。一个 0.5mm 厚薄膜的厚度变化可用一霍尔效应传感器测定，在压缩应变为 0.1%时的 s_{33} 精度达 5%～10%。图 7.3 给出了所用的设备。

切柔量 s_{44}，s_{55} 和 s_{66} 通常由片材的扭转中测得。绕 z 方向产生一定的扭转所需的扭矩依赖于 s_{44} 和 s_{55}，其公式中也包含试样的形状。绕 x 和 z 方向扭转一些不同形状的试样可以得到剪切柔量(Raumann 1962，Ladizesky 和 Ward，1971)。这里同样有严重的端部效应，这需要不同长度的试样，再外推到无穷长(Folkes 和 Arridge，1975)。面内的泊松比柔量是用光学方法测定的。在试样表面沉积上一个很细的格栅，然后用光学显微镜测量它的位移(Wilson 等，1976a)。这一测量的精度为 10μm，相应于一个 10cm 试样的应变量为 10^{-4}。为得到面外泊松比柔量 s_{23} 和 s_{21}，必须测定试片厚度的变化。若试片是透明的，就可以用干涉仪(Wilson 等，1976b)。测量出光学厚度，即厚度与折射率的乘积，所以还必须确定应力光学系数。另一种方法是用灵敏的拉伸仪(Darlington 和 Saunders，1979；Richardson 和 Ward，1978)，这些工作用电容传感器或霍尔效应传感器测量 1μm 以下的位移

$$\begin{vmatrix} 0.36\pm0.01 & -0.38\pm0.04 & -0.018\pm0.001 & 0 & 0 & 0 \\ -0.38\pm0.044 & 0.9\pm0.16 & -0.037\pm0.005 & 0 & 0 & 0 \\ -0.018\pm0.001 & -0.037\pm0.005 & 0.066\pm0.001 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9.6\pm0.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.56\pm0.02 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 14\pm0.8 \end{vmatrix} \quad (1)$$

矩阵(1)是定宽拉伸的 PET 薄片的一例 S 矩阵,单位是 GPa^{-1}(Lewis 和 Ward,1980a)。请注意到如对这类样品可以预期的,$s_{22}>s_{11}>s_{33}$。各向异性较高,$s_{22}/s_{33}=15$ 且最大柔量比 s_{66}/s_{13}差不多是 1000。测量精度差别也很大,从容易测量的 s_{33}、s_{11}和 s_{44}为 2%~3%到难以测量的 s_{22}为 17%。

当样品是纤维时除 s_{33}和扭转柔量 s_{44}之外,其它测量都成问题。横向刚度是通过压缩置于两块平板之间的纤维来测量的。分析要求纤维截面成圆形并且表面约束给出平面应变条件。使用玻璃板和比较大的单丝,用光学显微镜测出接触带的宽度,因而在恒定载荷下的应变,如图 7-4 所示(Pinnock 等,1966)。泊松比在这种情况下也可以通过纤维直径在侧面的增加而求得。在 Instron 试验机上用光学平的钢板对纤维作侧面压缩可测量直径细至 8μm 纤维的横模量和断裂应变(Phoenix 和 Skelton,1974)。自然,在这一压缩试验中必须要很好地调准。

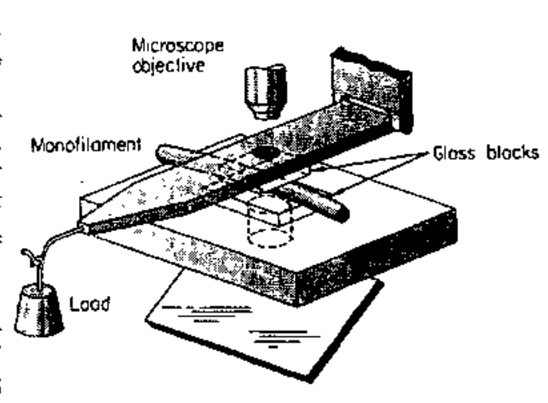


图 7-4 纤维横向模量 $E_{\perp}$的测量。一根置于两块玻璃板之间的纤维被压缩,并在显微镜下测量接触面积(Pinnock 等,1966)

• p. 315 •

7.2.2 动态测量

弹性性质的动态测量是使样品作振动运动。有许多方法和许多商品装置用于这一目的,最常用的是用一个类似于喇叭音圈的驱动器使样品在频率通常为 0.01~100Hz 范围内作强迫振动。变形的时间尺度受这一频率的控制。图 7-5 是一台动态力学分析仪的示意图,它的驱动器和传感器装在一个光具座上,在这种情况下样品总是在张力下试验,但其它一些仪器有一系列样品支架用于拉伸、弯曲(a)或剪切变形(b),见图 7-6。

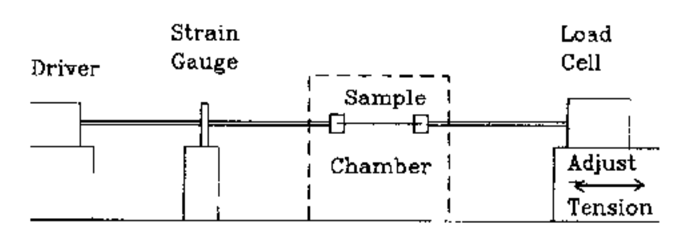


图 7-5 用于张力下的动态力学试验的 Rheovibron 仪器示意图

测量施加的位移及引起的负荷力的幅度和相对相位可给出弹性储能模量和粘性耗能模量。这个过程称为动态力学分析,或因为常在一系列温度下进行试验故称作动态力学热分析,即 DMTA。

现代仪器能够在样品连续加热或冷却过程中自动作几个频率下的测量。

当薄膜或窄带作张力下的试验时除振动力之外还必须有一个静态拉力使样品保持在受拉力状态。还必须作末端效应的校正,这用几个长度不同的样品可以做到。有许多可能的误差来源会影响模量绝对测量的可靠性,如机器的柔性、样品的滑移和调准不良,它也

影响静态试验。在动态拉伸试验中静态载荷可能改变样品结构、惯性以及在试验机的响应,这些都要加以考虑。Massa(1973)和 Wedgewood 及 Seferis(1981)讨论了这些误差以及处理它们的方法,特别针对当时市场上的一些型号的 Rheovibron 粘弹仪。

• p. 316 •

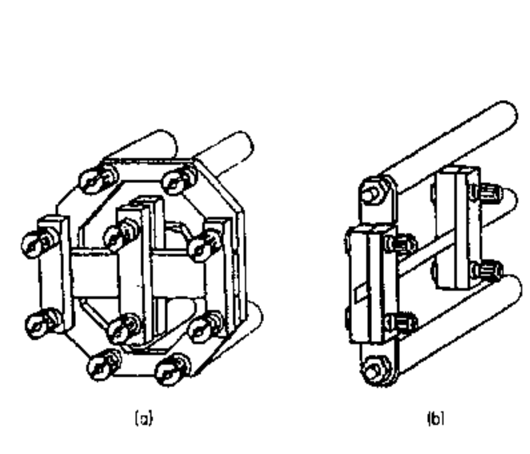


图 7-6 较为现代的 DMTA(Polymer Laboratories PLC)的样品支架。这些用于双悬臂弯曲模式试验(a),以及拉伸(b)。支撑装置和测量装置都在同一侧,便于设计一个好的温度控制环境

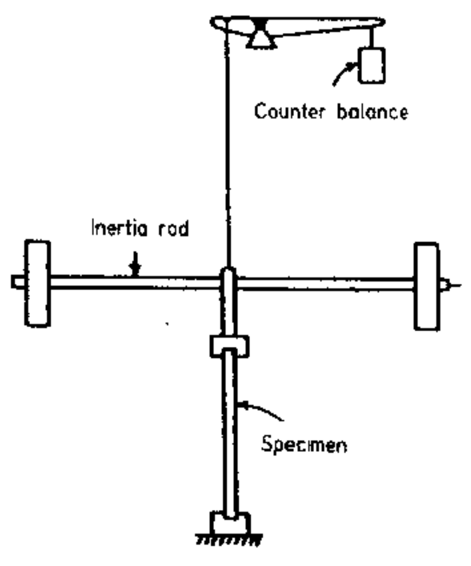


图 7-7 用于测量 $G_{\parallel}$ 的扭摆装置。这种倒置摆放使得容易把样品放入一个温度控制浴

DMTA 仪器的剪切附件一般是设计用来试验软弹性体或泡沫材料。刚性比较大的结晶聚合物薄膜将给不出足够大的位移,这种样品的动态剪切用自由振动扭摆测量,将长样品的一端夹持住而另一端与一个惯性棒相连。用棒的重量或其它平衡重量使样品保持受轻微拉力,然后使棒振动起来,如图 7-7,振动频率给出弹性剪切模量而振幅给出损耗模量。频率一般通过选择惯性重量设置在 1Hz,但可能从 0.01~50Hz。在较高频率下应力波的波长可能变得与样品尺寸相当从而产生共振效果。

7.2.3 超声测量

超声模量测量原理简单,有许多优点。对取向和非取向物体,当声波沿试样的对称轴传播时,相应的模量分量是密度和声波速度平方的乘积。对非取向物体纵波给出 E,横波给出 G,这样任一其它弹性性质都可以算出。表 7-1 给出了 Hartmami 和 Jarzynski(1974)在室温和 2MHz 条件下得到的部分结晶聚合物的一些典型的结果。

可用连续波传播法来测量波速度(Kolsky,1958;Ward,1983,6.5 节)。这时测量的是一个频率在 1~10kHz 的应力波在试样不同位置处的相位。或者,扫描频率去找到棒状试样中的共振峰,把频率和波长联系起来(Davidse 等,1962)。现在还用 0.1~10MHz 的脉冲传播,模量可由脉冲通过时间定出的群速度得到。色散很小,相位和群速度是同样处理的,困难发生在高度各向异性的物体,若这时脉冲的方向并不很确定。高频率使脉冲上升很快,因而有更精确的脉冲计时,但衰减随频率而增大,所以样品厚度要小,利弊相抵。

当测量对象是取向材料时,若使纵波沿 z 方向传播,则 $c_{33}=\rho v^2$。如果样品有纤维对称性因而横向是各向同性,则横波沿 z 方向的速度给出 c_{44}。沿 x 方向传播的波速给出 c_{11}并

[通过 c_{56}，式(7-3)]给出 c_{12}。第五个弹性常数 c_{13} 可从与 z 成已知角度的波速求得。

• p. 317 •

表 7-1 用超声法测得的非取向的部分结晶聚合物的弹性性质(Hartmann 和 Jarzynski，1974)

聚合物	体模量(GPa)	切模量(GPa)	杨氏模量(GPa)	泊松比
尼龙 66	6.53	1.43	3.99	0.40
尼龙 6	6.45	1.43	4.00	0.40
聚丙烯	4.37	1.54	4.13	0.34
聚甲醛	6.59	1.43	4.01	0.40
高密度聚乙烯	4.54	0.91	2.55	0.41
聚偏氟乙烯	5.18	1.07	3.00	0.40

可以从棒状取向样品上切割下厚度约数毫米的圆片状试样并将它粘结在一对传感器之间(Rider 和 Watkinson，1978；Leung 等，1987)，如图 7-8 所示。这种做法要求原始样品尺寸较大并在一般各向异性材料中要确定波的传播方向而不是脉冲传播方向。另一种方式是切割下已知尺寸的长方形样品并将它浸入液体，如水或硅油中，然后将传感器也浸入液体中而不必将它们直接粘结于样品上。所以，测量的方式有许多种(Rawson 和 Rider，1974；Read 和 Dean，1978；Lewng 等，1980)。

图 7-8 几种用于超声法测定模量的样品，它们是从横向各向同性的聚合物棒或管切割下来的。A 用于 C_{33}，B 用于 c_{11}，c_{44}，C 用于 c_{13} (Leung 等，1987)

在一种测量装置中将发送器与接收器面对面放置，而样品装在一个转盘上放置在这两个传感器之间。样品置于脉冲传播路径后将引起附加的延时，由此可计算样品中的波速。转动放在转盘上的样品可以连续改变传播方向，这样便可以用各弹性常数做为变数作曲线拟合而不是根据很少几个测量结果推算。计算中必须将样品表面发生的折射考虑在内。测量装置可以进一步简化如下，在样品后面放置一个反射表面，这样一个传感器既作为发送器又作为接收器。可能要作大量的测量，这时可使用自动化的装置。Habeger(1990)用一台自动化的超声系统测定了全部面内模量用以验证正交对称性。

• p. 318 •

如果浸液的声速为已知，则样品的声速无需任何时间测量便可以确定(Treloar，1970)。这时传感器用来测量反射率。为此，要移动发送器和接收器使入射角和从样品表面的反射角始终保持相等(情况同 X 射线衍射)。在临界入射角反射波达到最大振幅。若该体系没有损耗，这个振幅为入射波振幅的 100%。存在两个这样的角度位置，即 θ_L 和 θ_T，分别对应于纵波和横波在样品内的传播。在这样的位置 $v/v_0=1/\sin\theta$，式中 v_0 是液体中的声速。在更为读者所熟悉的光学测量中，这相当于通过测量全反射临界角来确定折射率。

一些最新测量方法既不需要切割样品，也不必将样品浸入液体。这些方法使用脉冲激光作为点超声波源。激光还可以用作测量超声脉冲引起的位移的干涉仪检测器(Hutchins，1988；Sachse 和 Hsu，1989)。这些光学非接触测量技术不需要将样品浸入液体

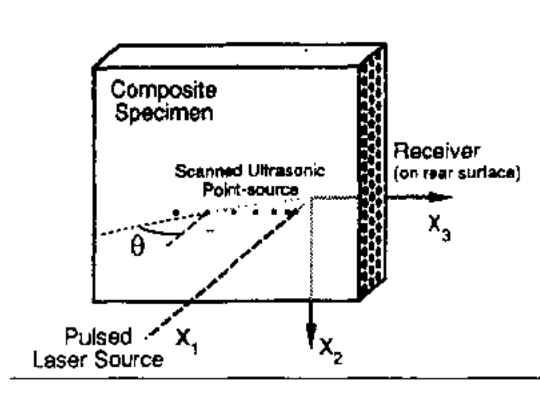


图 7-9 使用激光束作为移动超声脉冲点源的示意图。检测器面积很小，安装在样品后表面某处固定不动(取自 Sachse 等，1991)

中。在各向异性片状样品中脉冲的传播方向是由点超声波源到小传感器之间的向量确定的。使激光对片状样品扫描以改变方向并检测纵波和横波两者的传播，所得结果将是全部弹性常数(Castagnede 等，1991)，如图 7-9 所示。这些技术曾用于聚合物基体复合材料的测试(Sachse 等，1990，1991)，但尚未用于取向的结晶聚合物。

测量脉冲通过小于 1mm 的细纤或薄膜的厚度的传播对计时精度要求过高，但可以测量纤维的纵向性质。测量方法是将一束脉冲激光聚焦到样品上，由热脉冲产生的振动波沿纤维传播(Smith 等，1987)。测量振动波到达纤维端点的时间可求得纤维的模量。测试时样品可保持在高温或处于控制的气氛中。

7.2.4 高速试验

高速试验机使用液压或压缩空气驱动十字头并使用电子数据存储来记录数据。它可用于对样品进行应变速率在 $10\sim100s^{-1}$范围内的拉力试验。在弹道冲击试验中将一颗子弹射向样品并用高速摄影或别的方法记录它的形变。如果样品的几何形式简单，模量可以从样品形变的记录计算出来。

• p. 319 •

一个简单几何形式的例子是将一颗半圆柱形子弹垂直射向在张力状态下的纤维(Smith 等，1960；Prevorsek 等，1991)，所达到的应变速率超过 $1000s^{-1}$，这大约相当于超声试验中在 10MHz 频率下应变量为 0.01%的情形。高速试验和弹道试验二者比超声试验困难得多，因此，它们主要用于获取与破坏、强度及韧性有关的数据，而不用来测量弹性性质。

7.3 晶体模量的实验测定

7.3.1 X 射线衍射

广角 X 射线衍射点的衍射角 2θ 由布拉格定律给出，即 $2d\sin\theta=\lambda$，式中 λ 是 X 射线的波长，d 是晶格面间距。考虑发生了弹性应变的晶体的衍射，即 $d\rightarrow d+\delta d$，对布拉格定律式取微分得

$$2d\cos\theta\cdot\delta\theta+2\delta d\sin\theta=0$$

$$\frac{\delta d}{d}=\varepsilon_c=-\cot\theta\cdot\delta\theta \tag{7-7}$$

因此，测定受力晶体晶面反射的衍射角的变化可直接求得晶格应变 ε_c。如果能够选择一个法向沿分子链轴向的反射面，如聚乙烯(PE)的(002)面则可以求得沿分子链方向的应变。其它一些反射面，如 PE 的(200)面可用来研究垂直于分子链方向的应变。原则上可对任

何应力状态下的各向同性或取向材料进行测量，但通常总是测量简单应力状态下的高度取向样品。分子链平行排列使得容易解释测量结果，并且沿分子链方向施加拉力有一个重要优点，即它使样品强化，因此能承受较大应力而不发生断裂或塑性流动，这样，X 射线反射而移位较大而易于测量。

欲测定沿分子链方向的晶体模量 E_3^c（以下简称作 E_c）我们必须知道晶体的应力 σ_c 及 ε_c。宏观样品应力 σ_s 可以实验测定，但原则上 σ_c 仍属未知。必须借助于某种样品结构模型或某种假定才能从 σ_s 算出 σ_c。最简单的假定是认为这二者相等，这时比值 σ_s/ε_c 即为晶体模量。产生这个均匀应力的结果对结构的要求是样品内晶体与任何无序物质必须在力学上是串联的。文献对这一假定的正确性严重分歧。一方面一些作者使用均匀应力假定并声称可由 X 射线衍射测定晶体模量。另一个方面是那些不接受这个假定的作者，他们取 σ_s/ε_c 作为表观模量 E_{app}，认为它给出的是材料结构的某种信息。这些作者可能使用其它一些方法测定的 E_c 值或者将 X 射线衍射与其它数据相结合才能从 E_{app} 确定 E_c。支持均匀应力假定的一个基本论据是据此由宏观模量差别很大的样品给出的 E_c 值一致性相当好。还将在第 7.5 节对此作进一步的讨论。

用 X 射线衍射测量晶体模量的方法是，将一个拉伸过的样品或一束纤维装在应变框上并水平安装在 X 射线衍射仪上，如图 7-10 所示。最早作这类测量的是 Dulmage 和 Contois(1958)。之后对大量材料进行了研究，这些研究者是 Sakurada 及同事(Sakurada 等，1962，1964，1966；Sakurada 和 Kaji，1970)以及最近 Clements 等(1978，1979)，Nakamae 等(1987a，1990，1991)和 Matsuo 及 Sawatari(1986，1988a，1988b，1990)。聚合物样品由一个固定的重量保持拉伸，即通过一个滑轮将荷力传递到水平安装的样品上。最近的文献测量了晶体模量作为温度的函数。

• p. 320 •

应变的测量精度相当高。最早给出的 2θ 测量误差是 1 分，即 $\pm 0.0166°$ (Sakurada 等 1962，1966)。在一篇最近的文献中报道了测定 PE 时的误差为 $\pm 0.005°$(Nakamae 等，1991)。PE(002) 反射用于测定平行于分子链的应变，它的晶格面间距 $d=0.127$nm。以常用的 X 射线波长值 $\lambda=0.154$nm 说来，$2\theta=74°$，$2\tan\theta=1.5$，而 0.5％晶格应变引起的衍

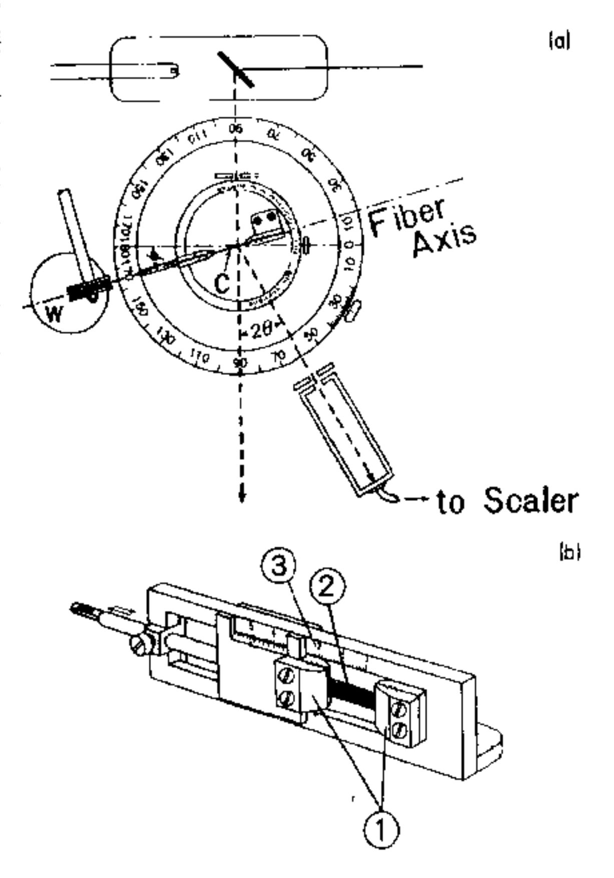


图 7-10 (a)用于测定模量的水平 X 射线衍射仪俯视图，衍射仪上安装了样品拉伸框。拉力是用一个重量 W 通过滑轮和钢丝绳加到样品 C 上的。(b)图(a)中使用的样品拉伸框，夹具(1)固定住纤维样品(2)；延伸用长度尺(3)指示(Sakurada 等，1962)

射角变化为 7.5mrad 或 0.4°。2θ 的 0.005°的误差相当于应变量 $\pm 5\times 10^{-5}$ 误差。(002)反射的线宽通常从 0.1°～1°,线宽取决于样品内晶体的大小和完善程度以及 X 射线束的准直调整及波长发散的情况。因此,反射的中心位置的测量精度比反射的线宽测量要高 20～200 倍。总的移位仅与线宽同数量级。

使用从强大的同步加速器产生的双聚焦单色 X 射线对单根高模量纤维进行了这种测量。还测量了聚对苯二甲酰对苯二胺[PPTA 或 Kevlar(Du-Pont)]和高模量聚乙烯,样品直径最小为 12μm(Prasad 和 Grubb,1990;Li 等 1991)。图 7-11 是 Spectra1000(Allied Signal)聚乙烯样品在低应力和高应力下的(002)反射。这时,在低应力下解卷积的线宽小于 0.1°,且曲线拟合确定的峰的心迹线优于 ±0.001°。但是,这相当于反射位置 ±3μm 的测量精度,并且如果样品发生移动则反射也随之移动。所以,应变测量的真实精度取决于样品及其固定支架受力时的稳定性。这一点也适用于用普通衍射仪测量大样品的情况。Matsuo 和 Sawatari 在文章中(1988a 之图 1)证明,所观测到的晶体应变与施加的应力成正比,即使当受力时样品位置发生一些偏离或不稳定,结果仍是这样。衍射强度的突然变化暗示偏离了准直,据此可舍去那些坏数据。否则,推算出来的晶体模量的范围从 86～374GPa,误差范围为 ±60%。

· p.321 ·

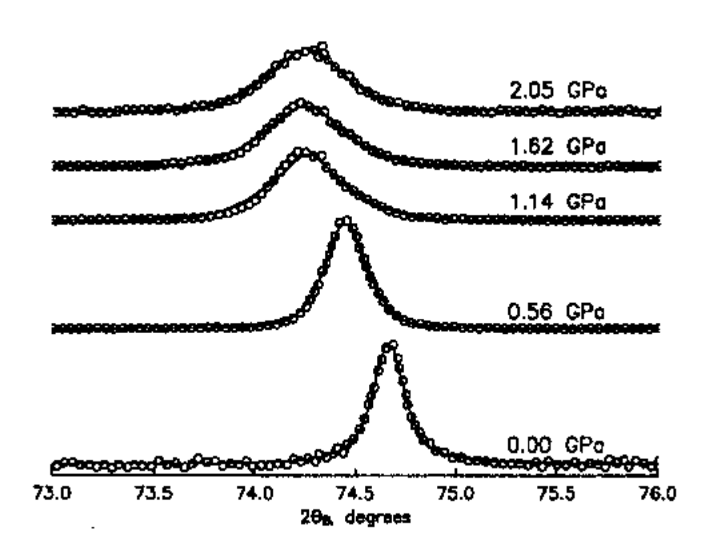


图 7-11 Spectra 1000 聚乙烯单纤维(直径 28μm)的(002)反射显示随着应力增加 2θ 减小且线宽增大,当应力超过 1GPa 则不再有变化(Prasad 和 Grubb,1989)

并非所有的材料都像 PE 那样便于测量,例如 PET 就没有平行于晶体中分子链方向的强反射,这时不得不使用($\bar{1}$05)反射,它偏离分子链轴向 11°角(Sakurada 等,1966;Thistlethwaite 等,1988)。全同立构聚丙烯的情形也类似,这时离子午线最近的反射是($\bar{1}$13),测量沿($\bar{1}$13)面法线的模量然后经过复杂的数学处理求得链模量(Matsuo 和 Sawatari,1986;Sawatari 和 Matsuo,1986)。

一些样品的比率 σ_s/ε_c 随温度变化并可以把它直接解释为 E_c 的真实变化。E_c 随温度的明显变化比仅仅由晶格热膨胀引起的变化要大,这种情况发生在高模量聚合物是可以预料的。这些材料,例如 PPTA,含有一些伸展到最大稳定末端距的分子链,因此任何键转动都将引起链末端距减小。当加热时热激发的扭转振动使得平均说来分子链螺旋变得较

为散开，因此这些伸直链的分子链方向的热膨胀系数为负值。有一些低能量的键转动能够使这些热收缩的链伸展开，因而它们的拉伸模量比原伸展链的要小，并且 E_c 随温度的升高而下降。这种解释曾用于多种材料，例如 PE（Nakamae 等，1987b；Nishino 等，1992）、PPTA（Nakamae 等，1986a；Tadaoki 等，1987）以及聚甲醛（POM）（Nakamae 等，1990），这些结果在 Nakame 和 Nishino（1991）的文章中作了总结。聚四氟乙烯（PTFE）的 E_c 随温度的变化特别与链的相转变有关。随着温度的升高 PTFE 晶体中的分子链构象从 13/6 螺旋转变为 15/7 螺旋然后成为不规则螺旋。图 7-12 所示是 PTFE 的模量及 X 射线子午线的面间距（Nakamae 等，1986c）。

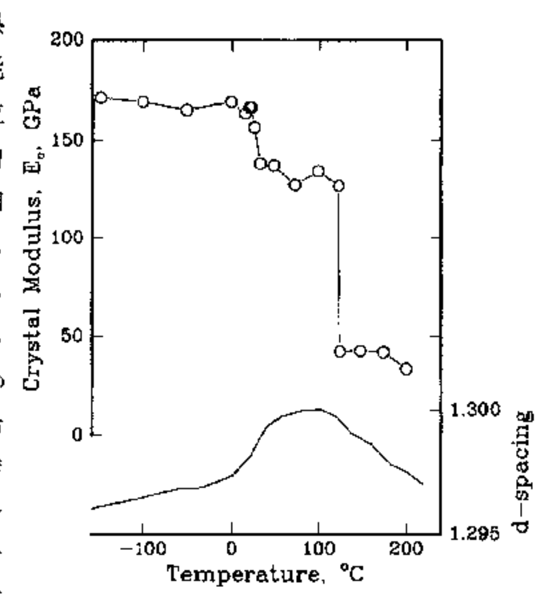


图 7-12　用 X 射线衍射测定的聚四氟乙烯在分子链方向的模量。模量随温度的变化与分子链构象的变化有关，构象的改变可从子午线 d 面间距的变化得知，如图中下部曲线所示（Nakamae 等，1986c）

对位连接的芳族聚合物分子链上的全部主链单键都共线，因而键转动不影响链长。原则上热激发的分子链弯曲振动可能导致链收缩并导致拉伸模量的下降。由于键角的改变比键转动需要的能量大得多，因而它的影响很小，并且加热主要是通过分子链间距的横向热膨胀对 E_c 产生影响的。

若不作均匀应力假定，那么 σ_s/ε_c 随温度的变化可能归因于结晶度的变化或 E_a 的变化，即无规组分的刚度的改变。PE（Clements 等，1978，1979）和 POM（Brew 等，1979；Jungnilz 等，1986；Wu 等，1989）在低温下 E_{app} 的增加则归因于 E_c 和 E_a 的增加。

还发现比率 σ_s/ε_c 随应力改变，例如 Sakurada 等（1966）和 Nakamae（1990）常发现 σ_s 对 ε_c 作图有两个直线段，当应力超过 150MPa 时 PE 的表观模量增大，而 POM 的表观模量当应力超过 250MPa 时则下降，如图 7-13 所示。Wu 等（1989）发现了室温下应力从 0 增至 500MPa 时 E_{app} 连续下降的结果。对于高模量 PE 纤维 Prasad 和 Grubb（1990）发现当应力小于 1GPa 时 E_{app} 为一常数 237GPa，但当应力继续增加至 2GPa 时 ε_c 始终保持在 0.5%，如图 7-14 所示。这些作者还发现（002）反射的线宽随应力的增加而显著增加。这表明晶体应变的不均匀性，即一些晶体的应变达到了平均值的 2 倍而其它晶体的应变很小。如果晶体模量 E_c 是一个常数，这直接表明应力分布是不均匀的。应力相对于平均值对称分布的情况仍然能够相当合理地用均匀应力模型来处理。样品内晶体取向的分布也产生了晶体应变分布，甚至若无晶体取向时材料的基本结构将形成均匀应力分布。但是，根据 Moonen 等（1992）在高应力下 PE 纤维的（002）反射事实上将一分为二。这种双模式应力分布可以说是均匀应力模型不适用于这类材料的直接标志。

· p. 323 ·

几乎所有的 X 射线模量测量的研究都是针对分子链方向的模量进行的，但针对横向性质也有过一些研究（Sakurada 等，1966，Nakamae 等，1986b）。将薄膜拉伸以形成较好的

晶体排列然后沿 x 方向切下样品。虽然这样的样品很弱但晶体的横向模量也相当小，所以很小的力就能产生可供测量的晶体应变。用均匀应力假定对测量结果进行的解释更为可疑，因为样品中既没有串联结构又缺乏足够的文献报道可以用结果的一致性作为论据。晶体在轴向力作用下的横向尺寸变化，即泊松比测量是一种很直接的方法，但文献报道非常少(Slutsker 等，1986；Li 等，1991)。难以对这种测量作定量解释。

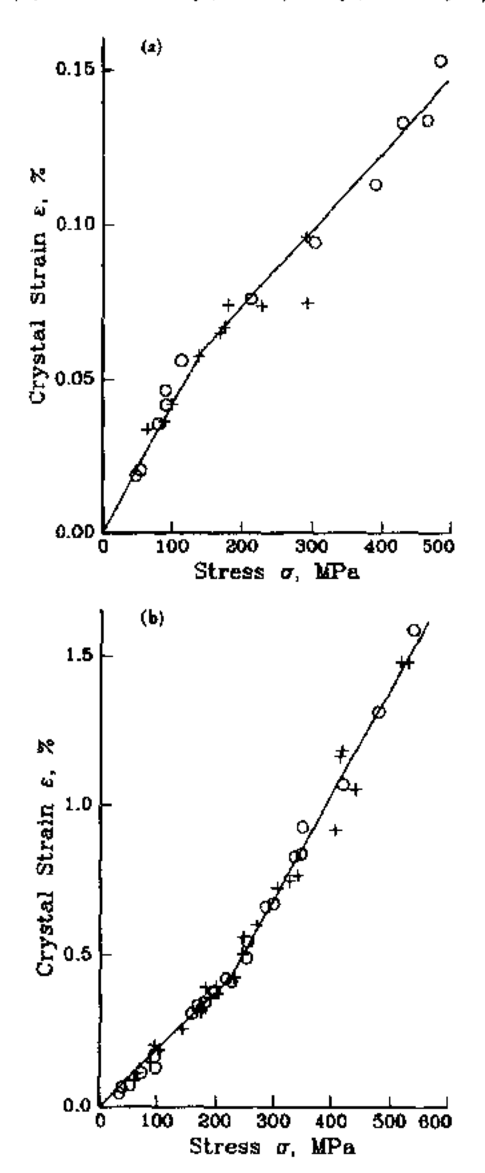


图 7-13 (a)PE 和(b)POM 的晶体应变对样品应力的作图。(a)测量结果及拟合曲线引自 Sakurada 等(1966)。+和○是不同样品的测量结果。表观晶体模量从 235GPa 升至 400GPa，转变点的应力约为 150MPa。(b)综合了 Sakurada 等(1966)(+)和 Nakamae 等(1990)(○)的数据。表观晶体模量从 52GPa，在应力约为 250MPa 时下降至 29GPa

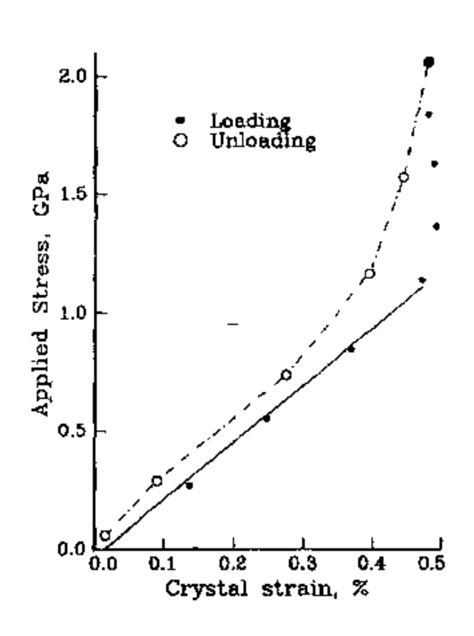


图 7-14 高模量 PE 纤维(Spectra 1000，Allied Corp.)的晶体应变对样品应力的作图。此 X 射线晶体应变图画作通常的应力-应变曲线的形式，这时模量即是斜率(与图 7-13 的相反)。此图来自如图 7-11 那样的数据，它显示当样品应力不超过 1GPa 时表观晶体模量恒定不变。超过此应力值而小于 2GPa 时 ε_c 保持在 0.5%。根据均匀应力假定，这意味着晶体模量为无穷大。应力减小时测得的转变较不明晰(Prasad 和 Grubb，1989)

7.3.2 拉曼光谱

· p.324 ·

在拉曼光谱测量中单色光被样品散射，散射光谱中大部分与入射光波长相同，仅有一小部分波长稍有不同。这种非弹性或拉曼散射光的能量变化等于分子振动能的量子，因此振动频率谱是它的结果。大部分拉曼光谱方法通过谱线识别用于化学分析。一种可激发的聚合物链振动模式是纵向声模式(LAM)，其频率为 ν_m，这时的运动都平行于分子链轴。图 7-15 所示是第一模式，即 $m=1$(LAM－1)，这时分子链两端向中心运动然后远离中心运动，而中心点保持静止不动。图中还画出了第二模式，即 $m=2$ 这时有两个静止不动的点。

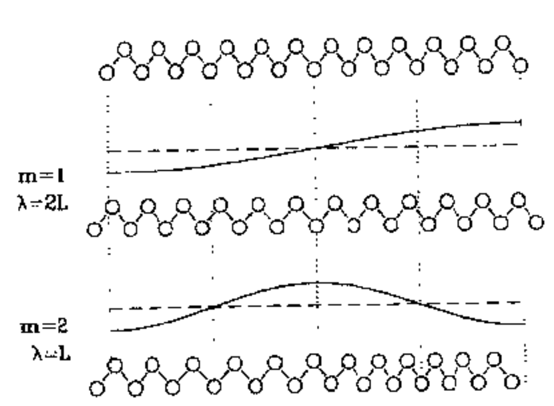


图 7-15 聚乙烯分子链的纵向声学振动模式。图中所示是主链碳原子示意图及第一种和第二种模式中的位移及变形的链。在第一种模式中链中心是一个静止点，在第二种模式中有两个静止不动的点，它们位于链长的 1/4 处和 3/4 处，链长保持不变

第一模式的波长 λ_m 是分子链长的 2 倍。如果能从光谱中求得频率并根据分子链长求得波长便可以求得声速 v，进而能求得 E_c。因为若分子链不受链间相互作用且 ρ_c 是分子链的密度则有：

$$v = \nu_m \lambda_m = \sqrt{\frac{E_c}{\rho_c}} \tag{7-8}$$

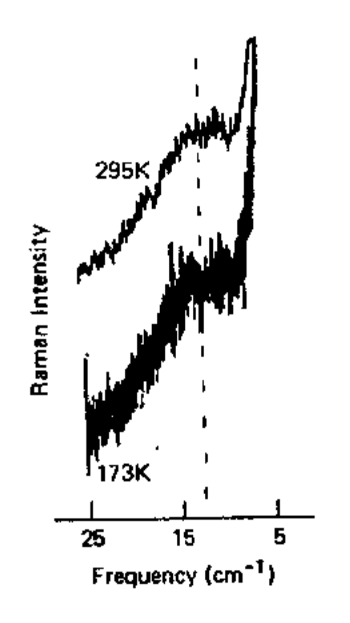


图 7-16 聚甲醛的第一纵向声模式(LAM－1)的拉曼光谱在大约 12cm⁻¹处，从室温冷却到 173K 频率极少或完全没有改变(Fanconi 和 Rabolt，1985)

对应于分子内的甲基和其它小组分振动的拉曼谱带距激发谱线可能相差数百或数千个波数。由于 LAM 振动波长相当长，如果 E_c 不很大，如图 7-16 的例子，则峰的位置可能距激发谱线仅 $10cm^{-1}$。使用现代激光源和单色器即使这些峰很弱也能进行测量。聚合物分子链必须有规则的构象才能贡献出明晰的 LAM 峰，并且样品内的有效链长也必须全都相近。所以，一个清晰的拉曼峰表示所测量的分子链属于大小均匀的晶体的分子链。

振动链的有效长度是如何定义的呢？在聚合物中它是指分子链穿过晶体的长度。精确确定表面的位置或针对部分无序的表面层作修正都是很困难的(Hsu 和 Krimm，1976)。低聚物中晶体内的链长即是分子链的全长。因此测定链模量 E_c 最好的方法是尽可能用一系列单分散低聚物。Shauffele 和 Shimanouchi(1967)用一系列正烷烃(并使用了高阶 LAM 振动模式)测得 PE 的链模量为 358GPa，如图 7-17 所示。

· p.325 ·

这个结果是用式(7-4)得到的，这时将分子链作为自由

杆考虑。以后的研究证明这是不精确的。Strobl 和 Eckel(1976)考虑了正烷烃内相邻分子层的影响并得到 290GPa 的结果。Kobayashi 等(1983)作了精细的计算,他们用正烷烃特定晶体形式的谱带分裂来确定相互作用强度并得到了链模量为 281GPa 的结果。

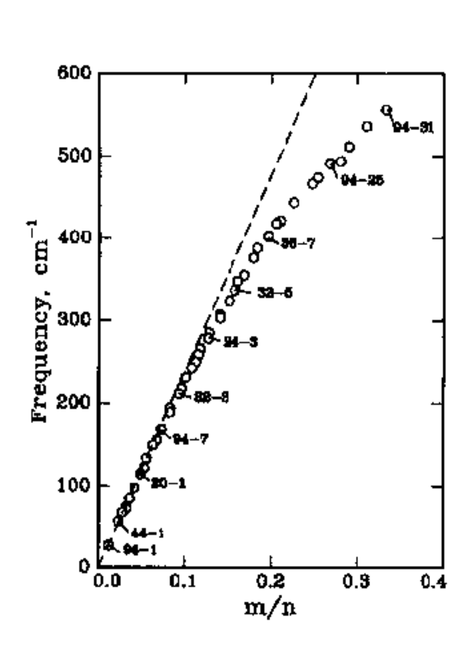


图 7-17　正烷烃的 LAM 谱带的频率。x-轴变量,m/n,正比于 1/波长,m 是沿长度为 L 的分子链的节点数,因此 $\lambda=2L/m$,n 是烷烃的碳原子数,因此它正比于 L。大波长(小 m/n 值)部分的斜率给出分子链模量(Shanffele 和 Shimanouchi,1967)

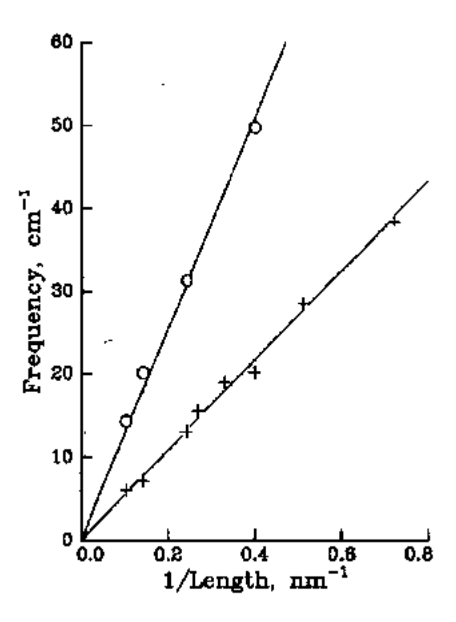


图 7-18　聚氧化乙烯的拉曼 LAM 频率对链长的倒数作图。(○)9 至 35 碳低聚物的实验数据,(+)计算的自由链频率,当考虑了晶体内全部链间相互作用时计算中所用的力场与拉曼数据相符。通过计算数据的直线的斜率所给出的模量与 X 射线衍射的测定值接近。[数据取自 Viras 等(1983),图和计算引自 Song 和 Krimm(1990)]

聚氧化乙烯(PEO)的低聚物也曾用于测定聚合物的分子链模量,如图 7-18 所示(Viras 等,1983;Song 和 Krimm,1990)。将式(7-4)用于低聚物的拉曼频率得到的结果是 $E_c=72$GPa。去除对自由杆模型的各种干扰之后减小为 22GPa(Viras 等,1983),这与用聚合物晶片厚度所得结果(Hartley 等,1976)相符。Song 和 Krimm(1990)用详细的相互作用分子模型和简正模式分析得到自由链的模量为 13GPa,这与自由链的理论结果(Matsuura 和 Miyazawa,1969)相符并与 X 射线的 10GPa 结果接近(Sakurada 等,1966)。

• p. 326 •

长链的 LAM 模式的拉曼散射与 Brillouin 散射很相像,后者所激发的是整个样品的声模式。为了测量这些相对于入射频率很小的频移而使用一台 Fabry-Perot 干涉仪作为色散装置,这不同于拉曼光谱仪中使用光栅。Brillouin 光谱仪已用于测量聚合物分子链模量(Rabolt 和 Wang,1983)以及用于测量厚度小于 1μm 的薄膜的各向异性的弹性性质(Krueger 等,1987)。

7.3.3 非弹性中子散射

这是一种基本原理与拉曼方法很相似的用于测定模量的光谱学方法(White,1970)。使一单色准直中子束照射到一个高度取向的聚合物样品上,散射中子的能谱用分光仪或在若干散射角的飞行时间测量来测定。一些中子因激发了晶格振动(声子)而损失了能量。这一能量损失形成了声子的能量和频率,而散射角与动量传递及由此决定的声子波长有关。若以声子能量作为波长倒数的函数作图,如图7-19,则当波长倒数趋于零时的斜率给出模量。这是因为无限大波长相当于材料的均匀拉伸。使用的是相干非弹性散射,当满足弹性晶区衍射的条件时它是相当强的。所得结果与样品的结晶组分建立关系而不是与整个样品。

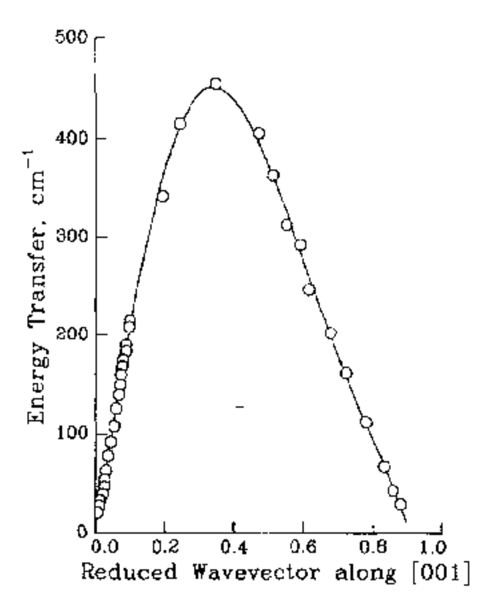


图7-19 氘化聚乙烯的色散曲线,声子能量对约化波矢量(∝1/波长)作图。样品取向及波矢量沿c,即链轴方向(引自Twistleton和White,1972)

这一技术原理的简短介绍回避了许多测量中的问题。例如,氢具有大的非弹性散射截面意味着这些实验中必须使用氘化的PE。PTFE没有这个问题。欲深入了解这一技术请阅读Holliday和White(1971)及White(1970)的评论文章或测定PE(Feldkamp等,1968;Twistleton和White,1972)及PTFE(Koenig和Boerio,1969;La Garde等,1969)晶体模量的原文献。表7-2和图7-22给出了测量结果并与其它方法的结果作了比较。所有的中子散射测量都是针对分子链方向作的,只有Twistleton和White(1972)的研究还测定了PE的横向模量,结果是6GPa。

• p.327 •

7.3.4 宏观的聚合物晶体

有一类聚合物的晶体模量较容易实验测定,它们是由单体单晶局部规整聚合而生成的聚合物单晶体。Young(1987)对这些聚合物的制备及其性质作了评述。大都是聚联乙炔且由固态聚合得到的单晶体的尺寸可大到数厘米长和100μm宽(Wegner,1977)。分子链沿着这些针状晶体的长度方向,因而宏观力学试验可直接给出E_c(Galiotis等,1984;Wu等,1989)。所得结果与理论(Batcheldor和Bloor,1979)及Brillouin散射(Enkelmann等,1980)或超声方法(Rehwald等,1983)的测量结果相符得很好。这肯定了所使用的理论方法,但对于了解微观结构更为复杂的其它聚合物帮助不大。这里不存在应力不均匀的问题,因为样品是真正的单晶体。光谱法结果比准静态测量结果稍高一些(见表7-2)。这些聚合物单晶体曾在模型聚合物复合材料中用作纤维,并且用拉曼光谱来确定沿纤维的应变分布(Galiotis等,1984;Robinson等,1987,1991)。

表 7-2　若干聚合物晶体分子链方向的杨氏模量的数值

聚合物	晶体模量 E_c(GPa)			
	X 射线衍射	拉曼光谱	中子散射	理论值
聚乙烯	235[a]	340[b]		182[c]
	235[d]	358[e]	329[f]	340[g]
	266[h]	290[i]	329[j]	285[k]
	220[l]	281[m]		351[n]
聚四氟乙烯	156[o]	203[p]	222[q]	160[g]
聚氯化乙烯	10[o]	22[r]		13[s]
		13[t]		
聚甲醛	54[u]	189[u]		150[v]
	73[w]	146[x]		109[y]
全同立构聚丙烯	35[h]	88[v]		30[z]
	直接测量	散射		理论值
聚联乙炔	43[q]	47[α]		50[β]

a Sakurada 等人(1962); b Miszushima 和 Shimanouchi(1949); c Treloar(1960a); d Nakamae 等人(1991); e Shauffele 和 Shimanouchi(1967); f Feldkamp 等人(1969);g Shimanouchi 等人(1962); h Clements 等人(1979); i Strobl 和 Eckel (1976); j Twistleton 和 White (1972); k Frank (1970); l Matsuo 和 Sawatari(1986); m Kobayashi 等人(1983); n Sorenson 等人(1988);o Sakurada 等人(1966); p Rabolt 和 Fancom (1977a); q La Garde 等人(1969); r Hartley 等人(1976); s Matsuura 和 Miyazawa(1969); t after removing chain interactions; Song 和 Krimm (1990); u Rabolt 和 Fancom (1977b); v Asahina 和 Enomoto(1962); w Nakamae 等人(1990); x Runt 等人(1987); y Tashiro 等人(1988); z Wu 等人 (1989); α Eukelmann 等人(1980); β Batcheldor 和 Bloor(1979)。

• p. 328 •

7.4　弹性常数的理论模型

7.4.1　总引言

原则上材料的弹性常数矩阵能够用量子力学从构成材料的各元素的基本原子性质推算出来。直到最近，对体系中的原子超过几种的材料作严格的此种计算仍然是行不通的。模量最早的理论计算用的是原子间力的经验值而不是从量子力学导出的值。现在这类方法已属分子动力学的一部分。以下使用的是近似的量子力学方法，其中某些相互作用积分被忽略了。

这些称为“半经验”计算。计算能力的提高和计算方法的改进，它使独立原子的有效数目减少，使得现在能对聚合物分子链作严格的“从头开始”的量子力学计算，但这样推算弹性常数则属罕见。

所有的量子力学方法都不能处理非化学键的分子间相互作用。所以要预言晶体的弹性性质不得不用动力学方法或某种混合的方法。量子力学计算限于单个聚合物分子链，所以计算的是链模量。并且根据量子力学推算的模量值太大，超出了实验结果的范围。

由于这两个原因经验价力场方法仍然被广泛使用，而没有被更基本的方法压制住。

一些简单的定性考虑能粗略给出杨氏模量、预估相似聚合物之间的相对模量或聚合物晶体结构的力学各向异性的水平。讨论详细的定量计算时不应该忘记这些基本考虑，它们是：

(1) 键强度依照下列次序大大增加：范德瓦尔斯键(或色散力)、氢键，共价键。

(2) 当键变形的种类按下列次序改变时每一步变化使所需的力大约增加 10 倍：键转动，键弯曲(键角的变化)、键拉伸(Dulmage 和 Contois，1958)。

(3) 上列两种因素控制了链的刚度。分子链方向上的聚合物模量还与单位面积内的分子链数目成正比，也就是说带有大截面侧基的分子链的杨氏模量值较小。

在链方向上具有高模量的聚合物要求至少是平面型链(排除键转动)以及链的截面积要小。如果主链上的键接近链的方向(如对位连接的芳族聚合物)则当拉伸分子链时键弯曲变得不易发生因而链更具刚性。分子链间的氢键增加线型分子链晶体的横向模量。

7.4.2 分子动力学——经验力场

· p. 329 ·

这一常用的弹性常数计算方法是牢牢建立在实验数据基础上的。这时通常要使用 X 射线衍射实验推算的晶胞参数并使用根据模型化合物的红外或拉曼光谱推算的原子间位能。这些振动光谱的谱带频率取决于聚合物对某一特定局部运动的回复力。因此，如果谱带能正确归属于各原子基团的拉伸、摇摆或扭转运动，那么拉伸、弯曲或转动有关的键所需的力便可知道。严格说来这些并非真正独立的弹性性质的理论计算，因为振动谱也属于弹性，它们是从一种测量到另一种的转化。要进行复杂的计算才能将测量的振动结果转化为晶体模量。如果结晶单元有高度对称性则可应用源于光谱学的数学技术减少独立变量的数目。

用同样的原子间位能作最小能量形式优化可以找到晶体的几何结构。在像聚合物那样晶胞中原子数目很大的复杂体系中位能的最小化本身就是一个困难的问题。一个计算可能因某一局部能量最小化的困难而无法给出正确的构象。在这种情况下，通常的作法是将某种近似的初始链几何形式与根据最小化的最终精细化相结合。

最初的模量推算考虑的是孤立的分子链，并且开始阶段仅考虑碳原子主链。当分子链的构形如聚乙烯那样全反式，或者主链中键的其它类型的平面排列则键转动对产生拉伸应变不起作用。这时杨氏模量的最简单的计算方法是忽略主链的键拉伸和主链的键弯曲之外的因素。这时仅需要这两种力常数，因此这种方法可称为二常数价力场，最早被 Meyer 和 Lotmar(1936)用于纤维素。对于聚乙烯，它仅有一种键，因此需考虑的形变仅是 C—C 拉伸和 C—C—C 弯曲，Treloar(1960)对这个简单分析作了特别清楚的描述，因为它是以后所有复杂分析的一个模型，现将它概括如下：

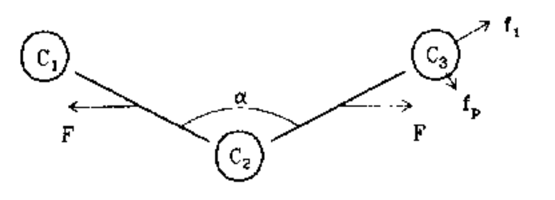


图 7-20 C_1、C_2 和 C_3 是全反式聚乙烯主链的三个碳原子，它被沿链轴方向作用的力 F 拉伸。C-C-C 键角是 α。f_1 和 f_p 是沿键的方向和垂直方向的力，用于定义力常数(引自 Treloar，1960a)

图 7-20 所示是全反式聚乙烯分子链的碳主链的几何形状，C—C—C 键角 α 是 112°，因而每个键与链轴方向成 $\phi=(180-\alpha)/2$

$=34°$。所施加的力 F 沿链轴方向作用因而作用于各键的中点。C—C 拉伸力常数 k_l 定义为 $f_l/\delta l$，这里 f_l 是沿键方向作用的力，而 δl 是键长的变化。C_1—C_2—C_3 弯曲力常数可以用角度表示，$k_\alpha=$ 力矩$/\delta\alpha$ 或 $k_p=f_p/\delta l_p$，这里 f_p 是在 C_1—C_2—C_3 平面内作用于 C_2 且垂直于 C_2—C_3 方向的力，δl_p 是 C_3 在垂直方向的位移。当键长为 l 则力矩是 lf_p 且 $\delta l_p=l\delta\alpha$ 因此 $k_\alpha=l^2k_p$。

使键伸长的 F 的分量是 $f_l=F\cos\phi$，它引起的链长沿 F 方向的增量 δL_l 是

• p. 330 •

$$\delta L_l = \delta l\cos\phi = \frac{F}{k_l}\cos^2\phi \tag{7-9}$$

作用于键角的力偶是 $(Fl/2)\sin\phi$，这是因为 F 作用在键的中点。键角的变化，$\delta\alpha$ 是 $[Fl/(2k_\alpha)]\sin\phi$。键倾角的变化 $\delta\phi$ 等于 $\delta\alpha/2$ 且 $\delta\phi$ 引起的链长变化 δL_α 是

$$\delta L_\alpha = \delta\phi l\sin\phi = \frac{Fl^2}{4k_\alpha}\sin^2\phi = \frac{F}{4k_p}\sin^2\phi \tag{7-10}$$

链的总伸长 δL 是以上两个表示式的求和，而链的杨氏模量是

$$E = \frac{F/A}{\delta L/L} = \frac{4k_l k_p L}{A(4k_p\cos^2\phi + k_l\sin^2\phi)} \tag{7-11}$$

式中 A 和 L 是从 X 射线衍射测得的链截面积和链单元长度。取 $A=0.182\text{nm}^2$，$L=0.127\text{nm}$（每个键），$k_l=436\text{N/m}$ 及 $k_p=35\text{N/m}$（根据 Rasmussen，1948）Treloar 求得 $E_c=182\text{GPa}$（Treloar，1960a）。

这种简单的二常数方法还曾用于尼龙 66，PET（Treloar，1960b），纤维素（Treloar，1960c）以及聚苯硫（Unwin 和 Ward，1988）。必须沿环求和以及必须把主链上的各种原子和各种键都包括在内使得即使是最简单的平面链的计算复杂性也迅速增加。这个方法的一些局限已被人们认识到并很快使用更复杂的力场。

包括了键扭曲和原子间斥力影响的 Urey-Bradley 力场曾用于聚乙烯和若干非平面型链，如全同立构聚丙烯以及聚氧化甲烯（Shimanouchi 等，1962；Asahina 和 Enomoto，1962）。Holliday 和 White（1971）的文章中有对这类工作的一个总结。对聚乙烯得到的结果是 340GPa，现在公认该值偏高，但当时认为与拉曼 LAM 数据相符。

一个重要进步是将分子间相互作用包括在内，最早是用于 PE，将亚甲基团作为一个单元来处理（Enomoto 和 Asahina，1964；Miyazawa 和 Kitagawa，1964；Anand，1967），之后将键合和非键合原子的全部 H—H 和 C—H 相互作用都包括在内。Odajima 和 Maeda（1966）用 Lennard-Jones 及其它的分子间相互作用位能推算出了聚乙烯的完整的弹性常数矩阵 $\boldsymbol{C}$，发现 E_c 为 257GPa 且分子间相互作用对这个数值的影响仅为 0.2%。

最近的进步是在处理包含大量原子的晶体技术方面。在复杂体系中记录键的运动，晶胞和笛卡尔坐标轴之间的坐标系统转换是一个问题。如在振动谱的简正模式分析中那样，应用对称关系对于简化处理是很重要的。Tashiro 等（1978a）使用了 $\boldsymbol{B}$ 矩阵方法（Shiro 和 Miyazawa，1971），但在计算一开始就放入了晶体的基团空间对称性。将一个弹性常数矩阵如式（7-2）的正交晶系因子分解成四块，即一个 3×3 块和三个 1×1 块来包括余下的对角线项，结果是没有必要考虑晶胞中的全部原子，正如非对称性意味着必须考虑全部原

子。用于聚乙烯所得柔量矩阵由 Tashiro 等(1978b)给出如下：

• p. 331 •

$$
S(GPa^{-1}) = \begin{vmatrix} 0.145 & -0.0478 & -0.00019 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0478 & 0.117 & -0.00062 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00019 & -0.00062 & 0.00317 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.313 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.618 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.276 \end{vmatrix} \tag{7-12}
$$

尼龙 6 的 α 型晶体结构在它的一个不对称晶胞中包含 76 个原子，若用此方法则需要 230 阶矩阵。Tashiro 和 Tadokoro(1981)发现必须对晶体结构作一些近似，原则是尽量使最近邻的原子不受影响。对于定性了解横向模量来说图 7-21 那样的图示比弹性常数或柔量的矩阵效果更好。大的横向模量是与氢键相关联的，这可以从尼龙和聚乙烯醇看到，而聚乙烯近乎横向各向同性。随着计算机能力的提高更复杂的体系也能处理，最近有报道纤维素 Ⅰ 和纤维素 Ⅱ 的完整的弹性常数矩阵(Tashiro 和 Kobayashi，1991)。

如果晶胞太大以至无法对整个晶体作计算或者聚合物缺乏完善的三维有序则单分子链刚度的分子动力学计算将是很有用的。晶体对称性或链的螺旋形对称性可用来使计算简化，即使当分子间的影响被忽略时亦如此(Manley 和 Martin，1973；Tashiro 等，1977b)。单链性质的计算常是针对高模量材料作的，如芳族聚酰胺(Tashiro 等，1977a)或聚对亚苯基苯并双噁唑(PBO)(Tashiro 和 Kobayashi，1991)。工艺上有兴趣知道实际高模量材料接近理论极限的程度，以及分子间作用对这类材料沿分子链方向的模量的影响可能相当小。

上述参考文献中给出的方法曾花费了大量精力在计算上，现在这些方法已包括在商业化的软件包中并能在价格不贵的工作站上运行。给出了分子结构，晶体参数便根据能量最小化方法迅速推算出来并且按一下键就能计算出弹性常数矩阵(Yang 和 Hsu，1991)。所使用的原子力常数是根据广泛的光谱研究推算出来的，但是程序员或用户必须对力常数和分子间位能数据作一个选择。

• p. 332 •

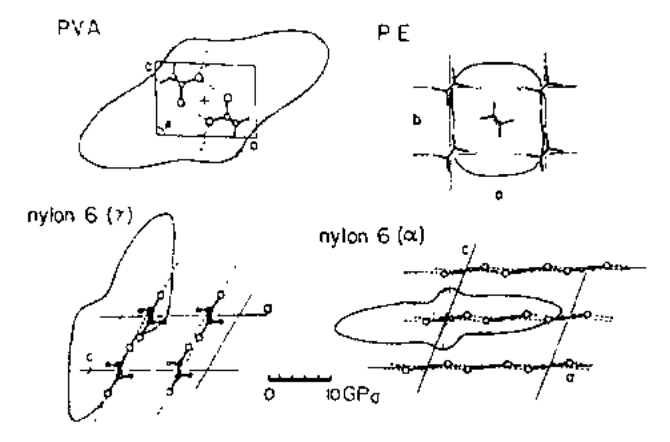


图 7-21　聚乙烯聚乙烯醇和 α 及 γ 型尼龙 6 的晶体横向模量的图示。模量以同一比例重叠在各晶体分子链的投射图上(Tashiro 和 Tadokoro，1981)

如果根据经验针对某一系列化合物作出的选择用于不同类型化合物的计算则所得结果的精度可能是有疑问的，但对于不经常使用的人这一不准确性可能会被计算结果的精度和计算机表示所掩盖。

原子间位能可用来计算材料的许多性质，因此如能取得实验数据可用它来检验计算。如果所用的势函数是正确的那么所观察到的分子链构象及晶体结构应对应于体系的最小能量状态。聚合物的振动光谱应能精确地用计算模量的同一势函数预言。低温下的比热也可以从大波长声子谱中推算出来。

7.4.3 分子轨道——量子力学计算

模量的量子力学计算必须有很高的精度。共价键的能量与原子中将全部电子束缚起来的总能量相比是很小的。机械位移对应于声子激发，即对共价键的一个小扰动。分子轨道计算多是关于键的稳定性和电子激发而不是针对力学性质的。

选择一组原子轨函数基元，它们共同形成总的电子组态(LCAO—原子轨函数的线性组合)。给出了分子链的几何形状便可以求得给出最低能量波函数的原子轨函数组合。改变了几何形状能量就要重新计算，这样便可以求得具有最低能量的几何形状。如果已知结晶链的构象可用它来检验计算过程，最低能量构象最好与实验发现的构象非常接近。

下一步是使链的长度增加一定量——欲寻求杨氏模量则增加一个小量；欲计算断裂强度则增加一个大量。链的所有其它几何参数仍允许变化并找到新的最小能量。拉伸时能量的增加是拉伸力所作的功，因此回复力是能量对长度作的一阶微分，而模量是二阶微分。如果在平衡位置的两边将长度变化分作若干步便可以研究弹性的非线性和拉伸与压缩的差别。

有许多不同方法来作这些计算，它们都用到 Hartree-Fock 自洽场单电子近似。有些计算用半经验步骤作近似和给一些未知量赋予与实验数据相符的数值使计算简化。已用于模量计算的这类方法用两个首字母缩写词称呼，即 CNDO 和 MNDO，分别指完全和修改的忽略微分交叠。未作这些近似的方法通常叫作“从头开始”的方法。如同分子动力学方法那样，对这些计算的一种重要的检验是从同一组输入数据推算出尽量多的性质。

Boudreux 用作了进一步近似的 CNDO 方法确定聚乙烯的 E_c 为 297GPa(Boudreux，1973)，这是分子轨函数计算得到的异常低的值。Dewar 等(1979)用 MNDO 计算了正烷烃和聚乙烯的分子链几何形状、振动光谱、电子能带结构和 E_c，后者为 490GPa。根据 Hong 和 Kertesz(1990)，他们用类似的方法得到的值是 369GPa，碳原子位置在变形后的不完全松弛是该值异常高的原因。Klei 和 Stewart(1986)用 MNDO 得到 PE 的 E_c 是 360GPa。Dewar 等(1979)对 MNDO 方法的评价是：

“一种有用的填补空白的方法，直至真正的从头开始的方法变得切实可行。遗憾的是，现在看来，这种前景还遥遥无期”。

第一个从头开始计算聚乙烯模量的工作出现在同一年晚些时候(Crist 等，1979)。当在此之前的半经验计算中用环形边界条件来计算一条无限长链的性质时 Crist 等(1979)计算了三种正烷烃 C_3H_8、C_5H_{12} 和 C_7H_{16} 的能量作为链长的函数，使用这些很小的群使得他们能够在那样早期作几何形状优化的“从头开始”计算。相邻的正烷烃的能量相减，求得能量随 $(CH_2)_2$—单元数的增加可以排除端基的影响。两对正烷烃所得结果相同，且 X

射线的分子链截面积数据求得的链模量为405GPa。以后又对C_9H_{20}作了计算，所得结果大致相同(Brower 等,1980)。

如在经验计算中那样，晶体对称性可以用来限制所考虑的体系的独立原子数。Karpfen(1981)，作为聚合物"从头开始"计算系列的一部分曾用沿PE链的S_2螺旋轴将链的原子基础减小到一个CH_2基团。Karpfen(1981)曾使用两组不同的原子轨函数基元，虽然基元的选择对链的几何形状影响很小，但C—C键拉伸力常数有所变化。用最小(STO 3G)基元得到的链模量是405GPa而用大基元的是345GPa。

Suhai(1983)使用了类似的方法和基元组，但用扰动理论加上了对电子相关效应的精确校正。未校正的聚乙烯链模量结果与Karpfen(1981)的很接近，但用一组扩展的基元作校正使模量值减小了约10%成为303GPa。Karpfen评价他的方法常给出比包括电子校正的研究工作超出10%的力常数值，并从他的较高的结果准确预言"最好的值"是300GPa。

迄今谈到的所有的量子力学计算都是针对聚乙烯的。将它作为一种典型的聚合物，而且它又是一种基本重复单元仅有很少几个原子的简单的碳氢化合物。将这里提到的和表7-2的理论结果以及表7-2和第7.3节的实验结果一起对它们的发表年度作图，见图7-22。这里没有明显的随时间的走向，去除200GPa以下和400GPa以上的值，这些1963年以来的起伏数据的平均值在298±7GPa。这个值很接近最好的"从头开始"的计算值并且与最新拉曼数据相差不远。未校正的MNDO结果太高而室温X射线结果偏低，77K的值高一些。"从头开始"的计算应能给出0K的弹性常数。经验计算基于X射线衍射和室温下的光谱测量。热振动已设法考虑在内，但小分子化合物不一定能很好地代表聚合物的行为。即使在准简谐力场的水平上，聚合物分子链热膨胀的理论模型仍然是一个问题(Baughman，1973；Kobayashi，1979；Barron和Rogers，1989)。

· p. 334 ·

有少数量子力学计算是针对其它聚合物的。Klei和Stewart(1986)求得了PBO和PBZT的MNDO模量，但是根据最小能量预言的几何形状却不是实验结构。Wierschke等(1992)用不同的方法(AM1)作的半经验计算能预言正确的结构。他们预言顺式PBO的链模量是690GPa和反式PBZT的是620GPa，两者大约都是实验值的2倍。计算预言链的压缩刚度迅速下降并且在压缩应变为2%～3%时链经受弯曲断裂。

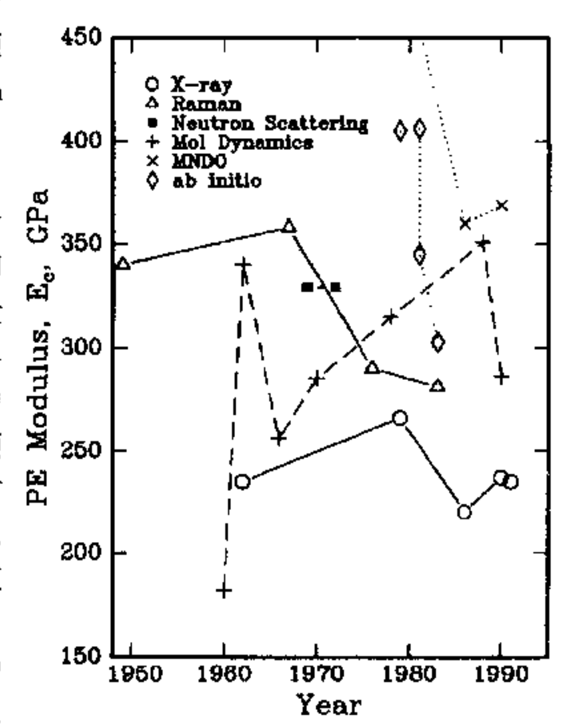


图7-22 聚乙烯晶体模量E_c的理论和实验值(单分子链模量，用"从头开始"和MNDO方法计算)对发表年度作图

Hong和Kertesz(1990)对不同构象的聚乙烯链的模量作了MNDO和混合计算。混合计算用的是MNDO的最小能量得到的几何形状以及从PE和聚乙炔的光谱得到的力场(Schachtschneider和Snyder，1963；

Takeuch. 等,1988)。文章未说明这比用经验力场来优化链的几何形状有什么优点。因为MNDO计算的力常数值太高(见图7-22)因而Hong和Kertesz(1990)说可将力缩小,即将它们缩小一个倍数使与实验值相符,以此来取代经验力场(Pulay等,1983),不过这样做使材料性质的基本计算丧失了其大部分吸引力。

7.5 晶体模量结果的解释

7.5.1 实验数据

· p. 335 ·

分子链方向的模量是唯一的一个弹性常数有了足够的实验数据可作出解释。但是,在这种情况下却有相当大的争议。读者可能读了一篇评论文章的结论认为光谱是正确的而X射线衍射的数据是错误的(Fanconi和Rabolt,1985),或读到另一篇其结论恰恰相反(Nakamae等,1991)。

不同方法的确给出了不同的结果,但第一个要问的问题是它们所测量的到底是不是同一件事物。Song和Kimm(1990)指出它们不是。在准静态X射线测量中每一条拉伸的链都被其它拉伸链包围着并且链间的距离和位置都改变为新的平衡值。拉曼光谱测量的是一个被振动激发的分子的刚度,该分子在零应力状态下的晶体中运动。拉曼光谱与一条分子链相关联,但它不是一条孤立的链;拉曼测量中的链间力比X射线实验中的要大,因为周围的链没有时间弛豫。根据Song和Krimm(1990)这意味着X射线实验远比拉曼实验更接近于拉伸一条孤立的分子链。虽然连续介质的概念不真正属于这样的分子水平,但在拉曼中缺乏侧面的调整使得这个测量更像是c_{33}的测量,"而X射线模量"是$1/s_{33}$。这个类比说明两种结果未必相同,且如果确实有这个效应引起的差别则拉曼模量值将较高。

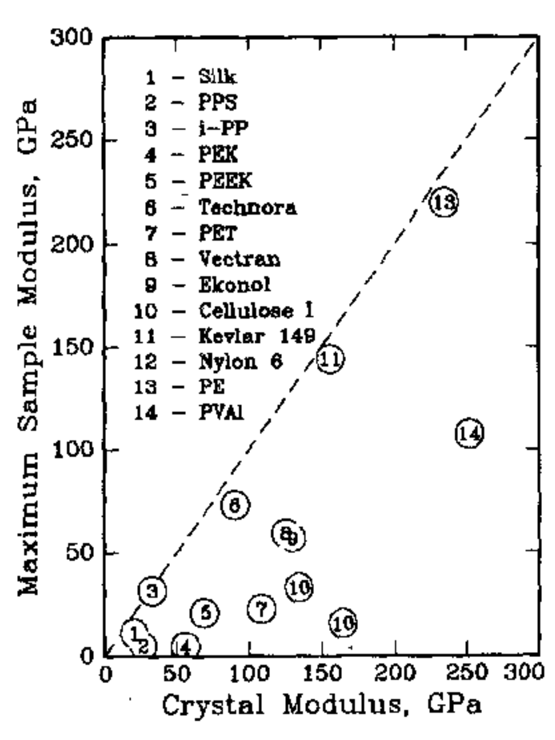


图7-23 若干聚合物的文献报道的最大样品模量与分子链方向的晶体模量的比较(引自Nakamae等,1991)

最初的拉曼实验给出的值大大高于X射线衍射的结果。之后对简单理论的修正使拉曼值减小了,对于上述PE和PEO说来减至比X射线值高20%~30%。对一些聚合物说来两种结果仍相差很大,如表7-2所列,但在这些例子中对拉曼结果的修正未作细致考虑。这个表还远不完全并且未详细说明解释X射线数据的复杂性,而只是将这些结果列入了一栏。

只有聚二乙炔单晶样品有直接力学试验结果可与测定的晶体模量相比。但是,高

取向、高结晶度样品的测量值是晶体模量可能值的下限。有些例子中最大观测样品模量确实接近晶体模量 E_c 的 X 射线值或其它值，如图 7-23 所示。

• p. 336 •

拉曼 LAM 的实验困难在于需要单分散低聚物或片晶结构十分确切的样品。小角 X 射线散射(SAXS)在大多数情况下给出长周期，它是片晶厚度的某种量度。具有高纤维模量的样品没有长周期或者一个很弱的 SAXS 峰，它不一定代表长周期(Adams 等，1985)。从长周期取得链长必须对它作结晶度校正(非晶态层的厚度)以及晶体内分子链倾角的校正。在很多情况下这些因素都无法准确知道。

解释拉曼结果的困难看来是有些校正可能产生非常大的影响，至少螺旋链聚合物是这样。要对结果有把握就要求对用于作校正的分子动力学有把握。该分子动力学可用来直接预言模量，它至少应该与拉曼结果相符。

处理 X 射线结果的困难仍然是确定 σ_c、即作用于晶体的应力。很长时间以来一直使用均匀应力模型。Sakurada 等(1962，1964，1966)和以后的 Nakamae 等(1987a，1991)发现聚乙烯及其它材料的 σ_s/ε_c 保持不变，即使其结构和宏观模量已有大幅度变化。这看来只有两种可能：

(1)所有的样品都有一种串联结构使得同样的应力作用于晶体和非晶态组分。它们的样品模量不同是因为它们两组分的量不同。

(2)所有的样品具有不同的更为复杂的结构，由于某种未知的原因恰好给出相同的样品应力与晶格应变之比。

Sakurada 和 Nakamae 认为第二种情况的可能性极小，因而第一种是正确的并且在任何情况下将 σ_s/ε_c 解释为晶格模量 E_c。

现在有几个因素对均匀应力假定提出了疑问。在有些例子中制备出了具有 $E_\parallel$ 模量比原始 X 射线的 E_c 值更高的纤维(见本卷第 13 章及 Ward，1985)。SAXS 和电子显微镜观测表明大部分高度取向的样品含有被无序物质分割开的平行片晶。晶体/非晶沿拉伸方向交替重叠因而样品主要是串联结构且串联模型一般说是正确的。其 $E_\parallel$ 模量接近 E_c 的样品几乎没有片晶结构而是呈纤维状结构，SAXS 显示随着纤维刚度的增加指示片晶结构的子午线两点图案减弱了(Ohta，1983；Adams 等，1985)。暗场和高分辨透射电镜观测显示这种材料中的原纤维不是完善的长单晶体，而是含有许多短的(<100nm)结晶区(Grubb 和 Hill，1980；Sherman 等，1982)。7.6.5 节将讨论这种结构的力学模型，但是显然串联模型不再可能是正确的。

还有一些独立迹象表明应力并不是在所有样品所有时间都是均匀的。如 7.3.1 节所提及的，聚乙烯的(002)衍射在应力下发生移动时还变宽并观测到它分裂成两个峰。与此类似，还观测到当晶体发生应变时拉曼谱带(常规振动谱带，不是 LAM)的位置移动。这个移动与分子应变成正比，所以当发现比率(移动/σ_s)对不同的样品有所不同时这暗示具有不同的 E_{app}(Tashiro 等，1988)。谱带形状的变化指示不同的应力分布。一些聚合物在应力下的谱带形状也作过研究，全同立构 PP(Roylance 和 De Vries，1971；Wool 和 Statton，1974；Wool，1980)、PET(Fina 等，1988)、POM(Tashiro 等，1988)以及 PE(Wool 等，1986；Tashiro 等，1988；Prasad 和 Grubb，1989；Van Eijk 等，1989；Kip 等，1991)。谱带通常是宽度增加并可能变得不对称或形成双重线。对于 iPP，PET 和一些 PE 样品将不对称的拖尾

归属于样品中极少数分子其所受应力大大超过平均值。

• p. 337 •

在低温下施加应力时高模量 PE 的谱带就会发生分裂，说明存在两种不同的区域二者承受着不同的均匀应力(VanEijk 等，1989；Kip 等，1991；Grubb 和 Li，1992)。在蠕变中这些频带的移位和 X 射线反射的移位都有大的变化发生(Prasad 和 Grubb，1989，1990；Matsuo 和 Sawatari，1988a，b)。这些变化与塑性变形相联系，但是如果均匀应力适用于所有的拉伸纤维那么它应该能够同样好地适用于未变形的以及变形的纤维。

在相同的温度下同一种材料的不同样品之间 σ_c/ε_c 的差别难以像对 E_c 的变化那样作出解释。对于 POM，Nakamae 等(1990)发现不同样品的 E_c 的差别达 50%并解释为分子迁移率不同所致。晶体结构是相同的，其 c 轴晶格间距的差别仅为 0.05%，Jungnitz 等(1986)发现 E_{app} 随拉伸比而变化，这导致他们提出了 POM 的三相结构模型以及与 E_{app} 不相等的 E_c 值。这种材料的 E_{app} 和 E_c 都随温度变化。Wu 等(1989)将两相模型与 E_a 的数据相结合得到 E_c 随温度的变化。在这些较复杂的模型中 E_a 随取向度的变化对推算出的 E_c 值有影响，而在均匀应力模型中 E_a 仅对样品的应变和样品的模量 $E_{\parallel}$ 有影响(见 7.6.2 节)。

7.5.2 理论计算

理论方法已在 7.4 节作了讨论，但在此要说明两点：第一是对实验数据解释方面的分歧受到了理论值不确知的刺激。表 7-2 显示对于很多材料说来任何一个合理的实验值的倡议者都能找到理论支持。决定并承认不同的实验测量不同的性质这一点可能将诞生于计算的进步，它能给出在特定情况下的原子间力的可靠值。

第二是现行的计算一个大的原子集合的弹性性质的方法即使从原则上讲也难以仿效。实践上必须依赖于执行这些计算的计算机程序。很像模仿，这些方法实际上等同于作实验，读者必须依赖于作者做得对，并且这些结果为其它人所重复时也就变得更可靠。当能够积累一批相同输入数据用于原子相互作用及计算方法的结果时，并将它们与一系列聚合物的力学、热和光谱学性质相关联，这样，人们认可的结果值的范围将会减小。

7.6 宏观模量的解释

• p. 338 •

各向同性结晶聚合物的模量在 1GPa 数量级，且大多数取向纤维和薄片的刚度比这高不到 10 倍。大多数晶体呈高度各向异性，其分子链方向的模量为 40～280GPa，降至呈宽阔螺旋链构象的聚合物的 5～10GPa。对于“标准的”取向样品必须用某种结构模型的解释才能说明取向的作用以及为什么样品模量仍然较低。对于高模量纤维，其模量接近晶体模量，聚合物分子链的高度各向异性使得即使轻微的非取向也是重要的。晶体模量的不确知对这类材料的模型化有重要影响。

以后介绍的模型分为三类：

(1)模型详细考虑了取向分布的影响，但不考虑晶体和非晶相的细节——这是聚集模

型。

(2)模型考虑晶体与非晶相的相互作用,忽略剪切并假定取向是完善的或无规的 · 这是高柳模型。

(3)这类模型是基于较复杂的复合物力学以及上述两类模型的结合。

7.6.1 聚集模型

聚集模型忽略材料的详细结构特征,认为只有样品的取向分布才是最重要的。单相聚集模型曾用于一系列聚合物的模型化,即用完全取向样品的弹性性质对部分取向或未取向的模量作模型化(Ward,1962;Hadley 等,1969)。这个模型应用于非晶、结晶性以及液晶聚合物。任何一种部分取向的样品都作为各向异性单元的聚集来处理,这种各向异性单元呈横向各向同性。聚集体的取向分布与样品的相同,而各向异性单元的弹性性质与完全取向材料的相同。聚集体的弹性性质有多种计算方法,最简单是假定下列两者之一:

(1)样品各处均匀应变,聚集体模量将是单元各模量的平均值。

(2)样品各处应力相等,聚集体的柔量将是单元各柔量的平均值。

这二者都是简化的情况,因为均匀应力形成单元之间的界面处应变不连续,而均匀应变造成界面处的应力不平衡。由平均模量得到的聚集体模量常称作并联或 Voigt 平均(Voigt,1928),因为应变相同的组分实际上是并联的。柔量平均的倒数是串联或 Reuss 平均(Reuss,1929),因为应力相同的组分实际上是串联的。分析表明任何真实聚集体的性质必定在 Reuss 和 Voigt 这两个极限之间。对于形成各向同性材料的无规聚集体可以确定它的狭窄的极限(Hill,1963;Peselnick 和 Meister,1965;Boyd,1983)。

对于均匀应力的情况,每个单元的应变可根据单元的柔量 S 及应力方向与唯一的(3)轴之间的夹角 ϕ 计算出来。平均应变,因而样品的柔量 S' 受控于角函数的平均值

$$s'_{33}=\frac{1}{E_{\parallel}}=s_{11}\overline{\sin^4\phi}+s_{33}\overline{\cos^4\phi}+(2s_{13}+s_{44})\overline{\sin^2\phi\cos^2\phi} \tag{7-13}$$

· p. 339 ·

显然,如果应力施于拉伸方向并且样品成为完全取向的,则$\overline{\phi}\to 0$而样品柔量变得与单元的相等,即 $s'_{33}\to s_{33}$。对于无规聚集体则形成球坐标平均

$$s'_{33}=\frac{1}{E}=\frac{8}{15}s_{11}+\frac{1}{5}s_{33}+\frac{2}{15}(2s_{13}+s_{44}) \tag{7-14}$$

有一个类似的方程确定各向同性聚集体的剪切柔量的 Reuss 平均(Hadley 等,1969;Ward,1983,见 10.6 节)

$$s'_{44}=\frac{1}{G}=\frac{14}{15}s_{11}-\frac{2}{3}s_{12}-\frac{8}{15}s_{13}+\frac{4}{15}s_{33}+\frac{2}{5}s_{44} \tag{7-15}$$

用这些方程和根据 Voigt 平均推导的类似的方程便可以从高度取向样品的弹性常数预言各向同性样品的弹性常数。如果实验结果落在这两种预言值之间,那末这个模型便适用。通过这样试验发现单相聚集模型可用于室温下的低密度 PE 以及 PET,但不适用于 iPP,高密度 PE,尼龙 6 或尼龙 66(Hadley 等,1969;Ward 和 Hadley,1988)。

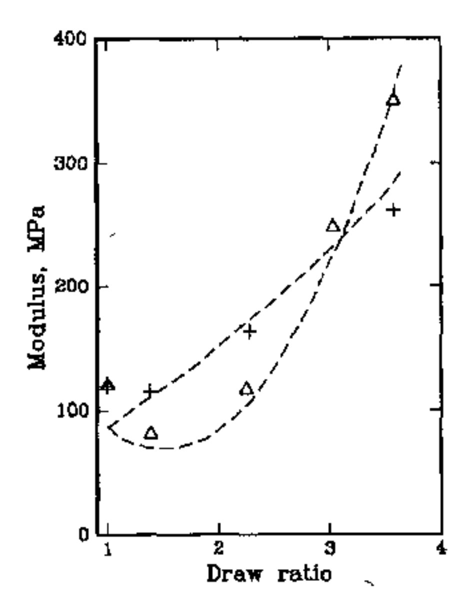


图 7-24 取向的低密度聚乙烯的模量对拉伸比作图。△是 $E_{\parallel}$ 的实验值，+是 $E_{\perp}$ 的实验值。两条虚线是由聚集模型使用宽线 NMR 的取向函数所预言的(引自 McBrierty 和 Ward,1968)

要使这个模型行得通必须在样品取向过程中聚集体单元的结构不改变。因此毫不奇怪，当试图用于从未拉伸到拉伸 4～6 倍的一系列样品时这个模型对几种半结晶聚合物都未获成功。这个模型成功地应用于低密度 PE 说明这种含有小片晶的从熔体结晶的材料的结构在用于测试的拉伸样品中始终保留着。从双折射预言的取向分布(它给出 $\overline{\sin^2\phi}$)和拉伸过程的各种模型首先用于这个模型。柔量的平均很好地定性预言了观察到的并且最初未预料到的低密度 PE 的 $E_{\parallel}$ 下降，它发生在样品拉伸小于 150%(Gupta 和 Ward,1967)。

当使用从 X 射线衍射或宽线 NMR 推算的实验取向分布时可精确定量与实验值相符(McBrierty 和 Ward,1968;Gupta 和 Ward,1970),如图 7-24 所示。这些取向实验与材料的结晶分数有关。看来即使在低密度 PE 这样一种 50%非晶态的材料的单相模型里仍然是晶区取向更为重要。在低拉伸比下偏离模型的预言可能是由于可逆应力引起的缠绕造成的(Frank 等,1970)。这种类型的形变改变了聚集单元的尺寸，即改变了结构，这是聚集模型没有包含的。

Kausch(1967,1970)发现用柔量平均的聚集模型符合尼龙 66 及若干其它聚合物的拉伸模量与拉伸比的函数关系，这些聚合物还包括聚氯乙烯和聚丙烯腈这些低结晶度聚合物，这时的相符仅是在一个窄取向范围内。聚集单元的性质是将此模型与一系列不同拉伸比的样品的模量相拟合得到的，而不是仅从最高度拉伸样品的性质取得。

单相聚集模型也能很好地适用于含有完全伸直的以及主要是刚性棒状聚合物链的体系，例如芳香聚酰胺和热致型液晶(Northolt 和 Van Aartsen,1978;Green 等,1990)。式(7-13)可用 $\sin\phi$ 写作

$$\frac{1}{E_{\parallel}} = s_{33} + (2s_{13} + s_{44} - 2s_{33})\overline{\sin^2\phi} + (2s_{13} + s_{44} - 2s_{33})\overline{\sin^4\phi} \tag{7-16}$$

Northolt 和 Van Aartsen(1978)用超声法测量了一系列芳香聚酰胺纤维的模量并用 X 射线衍射测定了取向分布，他们发现当使用公认的横向柔量值时结果与式(7-16)相符得很好。特别是当 $\overline{\sin^2\phi}$ 小于 0.05(即 $\phi<12°$)时式(7-16)中的第三项可以忽略不计，给出

$$\frac{1}{E_{\parallel}} = \frac{1}{E_c} + A\overline{\sin^2\phi} \tag{7-17}$$

图 7-25 是高度取向纤维的这种作图，显示纤维柔量确实遵循式(7-17)。因此不同样品的模量可以完全用聚集单元(它们是纤维状晶体)的非取向情况作出解释。即使 $\overline{\phi}$ 仅为 1°或更小，非取向对模量的影响也不能忽略，因为晶体是高度各向异性的。将图 7-25 的直线外延至 $\phi=0$，即完全取向的纤维，给出的模量与 X 射线衍射测定的 E_c 相符。虽然有证据显示在

芳香聚酰胺纤维中存在较大尺度的结构(例如褶皱片状结构),但这些结构除了影响ϕ之外显然对于弹性性质并不重要。

· p. 341 ·

伸直链通常有较高的链模量,因而s_{33}很小,可在式(7-16)的第二、第三项中忽略掉。通常$s_{13} \ll s_{44}$,特别是当s_{44}和s_{13}的确切值未知,可将s_{13}也忽略掉而不致损失实际精度。对于PE式(7-12)给出的比率s_{44} : s_{33} : s_{13}为313 : 3.2 : 0.5。对于充分取向的材料式(7-16)中的第二项可以忽略,这时该式变为

$$\frac{1}{E_{\parallel}} = \frac{1}{E_c} + \frac{\overline{\sin^2\phi}}{G} \tag{7-18}$$

Powell等(1990)曾用此式作为高度取向的PE的模型,$G_{\parallel}$是独立测定的,所以数据与式(7-18)[原书中被误写为式(7-19)——译者注]极好地相符使得能够对聚集体的$\overline{\sin^2\phi}$精确估值。发现该估值总是比X射线衍射测定的晶体的$\overline{\sin^2\phi}$低30%。这暗示力学单元是由若干晶体构成的,它们在单元内呈不完美排列,E约为250GPa的外推值应该是相当于单元的模量,它应该比PE晶体的模量稍低一点。

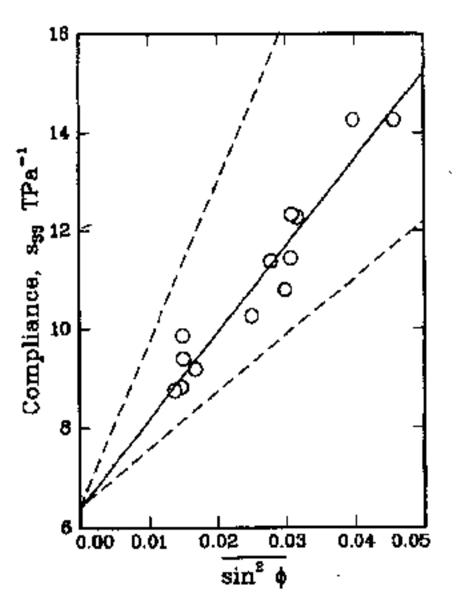


图7-25 一系列聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的实验轴向模量$E_{\parallel}$对晶体非取向情况的作图。聚集模型预言为一条直线,此直线在$\overline{\sin^2\phi}\to 0$的截距为$E_c$。虚线是用合理的横向弹性常数给出的预言的极限(Northolt和Van Aartsen,1978)

最近对iPP的研究显示单相聚集模型适用于未取向样品和拉伸不超过18×(Unwin等,1990)样品在-95℃的E的测量数据。其中由X射线衍射得到的晶体柔量用作各向异性单元的性质。这些作者用一种两相聚集模型处理45℃的$E_{\parallel}$数据,其中样品的拉伸柔量s_{33}'由下式给出:

$$s_{33}' = \alpha s_{33}^{c} + (1-\alpha)s_{33}^{a} \tag{7-19}$$

式中α是结晶度,两个相的柔量s_{33}^{c}和s_{33}^{a}是如式(7-13)那样对取向分布作平均求得的。这种作法的一个明显的问题是高度取向的非晶态物质的弹性性质s_{pq}^{a}通常属未知,模量将以一种未知的方式随取向增加,并且这种增加可能是有重要意义的。在串联高柳模型中(见7.6.2节)曾用最大为80倍于未取向非晶态模量作为其取值。而且也难以确定非晶态取向函数以得到如$\overline{\cos^4\phi^a}$那样的项。

如果样品的取向度不太高,并且链是刚性的因而s_{33}和s_{13}很小,式(7-13)[原书中误写成式(7-14)——译者注]中$s_{33}\overline{\cos^4\phi}$和$s_{13}\overline{\sin^2\phi\cos^2\phi}$两项都很小,因此

$$s_{33}' = s_{11}\overline{\sin^4\phi} + s_{44}\overline{\sin^2\phi\cos^2\phi} \tag{7-20}$$

如果$s_{11} \approx s_{44}$,则

$$s_{33} \approx s_{11}(\overline{\sin^4\phi} + \overline{\sin^2\phi\cos^2\phi}) = s_{11}\overline{\sin^2\phi} \tag{7-21}$$

在这个近似中样品在取向方向的模量直接等于聚集单元的横向模量除以这些单元的取向分布二次矩。这种近似是合理的但是不很精确(Ward,1983,p. 291)。可以把它看作很早期的iPP两相聚集模型的基础(Samuels,1974)。在该模型中

$$s'_{33} = \frac{\alpha}{E_{\perp}^{c}} \overline{\sin^2\phi^c} + \frac{(1-\alpha)}{E_{\perp}^{a}} \overline{\sin^2\phi^a} \tag{7-22}$$

式中 ϕ^c 和 ϕ^a 指的是在结晶相和非结晶相中的链取向，$E_{\perp}^{c}$ 和 $E_{\perp}^{a}$ 则是指这两相的各向异性单元的横向模量。经这样或那样修改的两相聚集模型曾用于 iPP 和 PET(Samuels,1974；Seferis,1979)。但是由于所作的近似以及难以独立测定非晶区的性质和取向因而完全无法确信这种模型能否适用于其它聚合物。

7.6.2 高柳(Takayanagi)模型

· p. 342 ·

半结晶聚合物的许多结构的、热的和其它一些性质都可以用晶区和非晶区交替的片状结构来描绘，因此用它的两相组分的弹性性质作为材料的弹性性质的模型是很自然的。高柳类型的模型考虑样品是由构成材料的各相的方块组成的，每个方块有均匀的应力和应变并与其它方块以串联或并联形式相连接，这里不考虑材料中有任何横向引力或剪切力。一般说来这个模型适用于取向较好的材料并且将单晶体的弹性性质赋予了结晶相。有些研究考虑非晶相呈各向同性，在另一些研究中则允许非晶相有取向以及不同的平行模量和垂直模量。

通常半结晶聚合物任何一种性质的第一个处理都是按照两相，即完美的晶体和理想的非晶相的混合物来做的。这仅是第一步近似，但是当信息缺乏时喜欢选它给出中间结构的任意性质。与此相似，如果得不到所考虑的样品的非晶区的性质则可以创造一个使用理想各向同性非晶相性质的复杂模型。采用一个特定模型拟合某一个样品取得的任意非晶相模量值将是一个既实用又简单的模型。

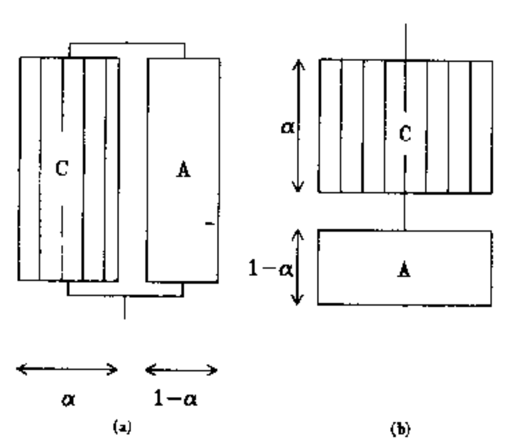


图 7-26 半结晶聚合物的双组分高柳模型。(a)组分呈并联，因而延伸及应变相等而受力及应力相加。(b)组分呈串联，因而受力及应力相等而延伸及应变相加

如以前提及的最简单的复合排列是使所有组分都承受均匀的应力或均匀的应变。材料各处均匀应变用两个方块，每一块代表一个相的并联模型来表示，如图 7-26(a)所示。两方块并联时必有相同的延伸和相同的长度。样品的受力是每个方块受力之和，因而样品的应力 σ_s 是 $\alpha\sigma_c + (1-\alpha)\sigma_a$，将它除以均匀应变得出 Voigt 平均模量

$$E = \alpha E_c + (1-\alpha) E_a \tag{7-23}$$

类似地，均匀应力则表示为结晶相和非晶相的串联排列，如图 7-26(b)所示。串联时两方块受力相同，且因为它们的截面积相同故应力相同。样品的延伸则是两个方块延伸之和，样品的应变 ε_s 是 $\alpha\varepsilon_c + (1-\alpha)\varepsilon_a$，除以均匀应力给出 Reuss 柔量平均的样品拉伸模量为

· p. 343 ·

$$\frac{1}{E} = \frac{\alpha}{E_c} + \frac{1-\alpha}{E_a} \tag{7-24}$$

一般说来串联模型或并联模型都不能完全满意地预言模量。对大多数样品来说并联模型预言的平行于分子链方向的模量 $E_{\parallel}$ 过于高，而串联模型给出的结果要好得多，但是，例如当结晶度变化时若取 E_a 为常数，则该模型不一定能给出预言的模量变化。从逻辑上讲如果串联模型用来解释一个取向样品的 $E_{\parallel}$，那末并联模型应该用于 $E_{\perp}$。当能够得到 $E_{\perp}$ 的数据时它很少能准确符合这个简单模型。

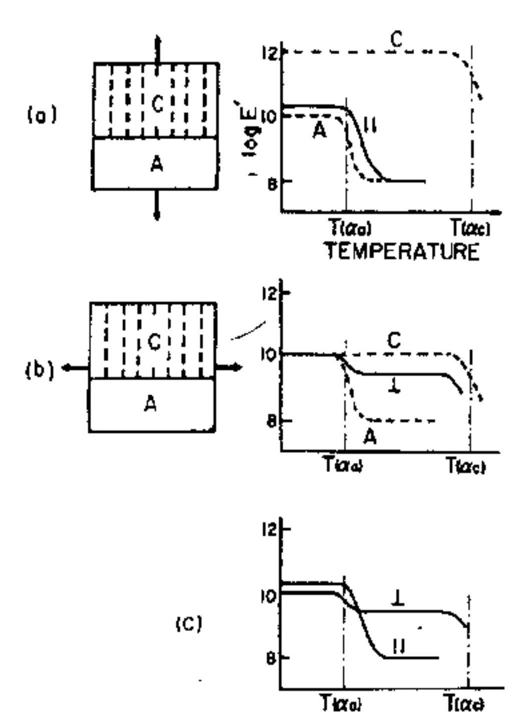


图 7-27 (a)从图 7-26(b)的串联模型预言 $E_{\parallel}$，虚线 A 和 C 表示两种组分的贡献。(b)从图 7-26(a)的串联模型预言 $E_{\parallel}$，虚线 A 和 C 仍代表两种组分的贡献。(c)同时画出(a)和(b)的结果，显示随着加热发生各向异性的颠倒。标注的温度 $T(\alpha_a)$ 和 $T(\alpha_c)$ 分别是非晶相和结晶相的主松弛温度(Takayanagi 等，1966)

高柳等(1966)曾用串联模型解释经拉伸和退火的高密度 PE 的 $E_{\parallel}$ 和 $E_{\perp}$ 的温度依赖性。在很低的温度下 $E_{\parallel}$ 高于 $E_{\perp}$，但受到在玻璃化转变温度 E_a 下降的强烈影响，$E_{\perp}$ 是从并联或 Voigt 排列模型得到的，并且当 E_a 下降时它的下降小得多，因而各向异性有一个颠倒，当温度升高时二者相交(见图 7-27)，这与实验数据相符(Takayangi 等，1966)。

高柳模型通常是指这些并联和串联模型，或指高柳发展的用以表示一个相分散在另外一相中的更为复杂的排列(Takayangi 等，1963)。大多数样品的模量相当低并且取决于非晶区的模量，因而结晶相是分散在非晶相中的，图 7-28 是它的基本模型和分隔开连续非晶相的两种可能的情况。

这些模型原是提出来用于解释结晶聚合物的粘弹性响应的，还从它们预言了复数模量。在此我们仅限于弹性响应。如图 7-28(b)排列的弹性模量将是

$$\frac{1}{E}=\frac{\Psi}{\lambda E_c+(1-\lambda)E_a}+\frac{1-\Psi}{E_a} \tag{7-25}$$

图 7-28(c)的是

$$E=\lambda\left(\frac{\Psi}{E_c}+\frac{1-\Psi}{E_a}\right)^{-1}+(1-\lambda)E_a \tag{7-26}$$

像串联和并联模型那样，如果一种排列，如图 7-28(b)用于 $E_{\parallel}$，那末另一种应该用于 $E_{\perp}$。

这种分析的一例是 Lewis 和 Ward(1980b，1981)研究 α 和 γ 相尼龙 6 薄片的工作，他们测定了在干和湿状态下充分取向的尼龙 6 薄片的 10s 在平面内拉伸的柔量 s_{33} 和 s_{11}。干、湿状态的比较是有用的，因为水分应该只影响非晶区模量。结晶相和非晶相都作为横向各向同性处理，采用了从 X 射线衍射得到的结晶相模量 E_3^c 和 E_1^c 的文献值(Kaji 和 Sakurada，1974)以及干燥状态下取向的非晶态模量 E_3^a 和 E_1^a 的文献值(Prevorsek 等，1973)。$E_{\parallel}$ 的串联模型给出 $\alpha=0.61$，以及 E_3^a(湿)$=0.93\text{GPa}^{-1}$。但是串联模型用于拉伸方

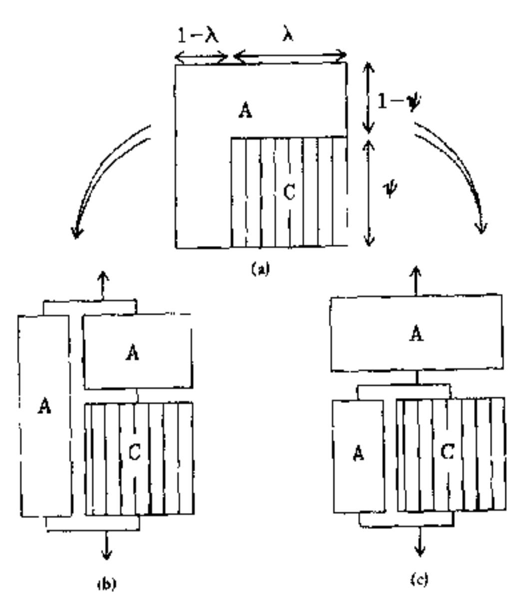


图 7-28 (a)取向的结晶相 C 分散于连续的非晶相 A 中的示意图。结晶区的宽度是 λ 而长度是 Ψ，用此结晶度是 $\alpha=\lambda\Psi$，(b)和(c)是两种可供选择的三组元高柳模型(Takayanagi 等，1963)

向意味着在垂直方向应该用并联模型，这样做的结果是 $\alpha=0.46$ 和 E_1^a(湿)为负值，这是一个不能令人满意的结果。

• p. 344 •

用图 7-28 的串-并联排列，将(b)用于拉伸方向而(c)用于垂直方向结果要好得多。选择 Ψ 和 λ 的额外的自由度允许得到一个一致的值为 $\alpha=\Psi\lambda=0.65$(请注意到 Ψ 用于一个方向而 λ 用于另一个方向)。E_1^a(湿)和 E_3^a(湿)都如一个逼真的模型所要求的那样始终为正值。如果随意选择了模型 C 用于拉伸方向则 Ψ，λ 和 E^a(湿)的结果几乎不受影响。

Lewis 和 Ward(1980b，1981)还确定了尼龙 6 薄片的剪切柔量 s_{44}，s_{55} 和 s_{66}。因为高柳类型的模型排除了剪切，这些柔量的解释用的是完全不同的概念，这些相对剪切柔量是从在两种晶体结构中氢键的几何形状方面作出解释的，因而这个讨论不属于这一节的范围。在此提及只是为了提醒读者一点，即不大可能有某一个模型或某一种处理方法能够适当解释弹性性质的所有各个方面。

串联模型可能满意地解释了高模量纤维和窄带的 $E_{\parallel}$(Matsuo 和 Sawatari，1988a；Nakamae 等，1991)但 α 或 E_3^a 可能偏离通常的值很远。Nakamae 等(1991)发现一种 $E_{\parallel}=207$GPa 的 PE 纤维有 $E_c=235$GPa，用串联结构时或者 α 极高，超过 99.9%，或者有很高的非晶相模量，当结晶度为 95%时等于 65GPa。Matsuo 和 Sawatari(1988a)的在 140℃的 PE 纤维数据更特别：$E_{\parallel}=130$GPa，$\alpha=0.75$ 以及 $E_c=211$GPa，由此 $E_3^a=80$GPa。虽然 E_a 的标准值仅为 1GPa，但这些材料被拉伸到了很高的拉伸比，这将取向并拉直非晶态链。在充分拉伸的非晶态材料的极端情况下 PE 链必为全反式构象，这样的链的模量将与晶体的基本相同，即为 250GPa 或更高。情况可能是这样的、一些妨碍结晶的缺陷不致于使模量下降到一半之下，因此不超过约 120GPa 的 E_3^a 值都是合理的、"非晶态"一词用于描述这样的材料可能已属不妥。

• p. 345 •

替代很高的 E_3^a 值方案是采用一些并联的连续晶体组元模型或者用完全不同类型的模型，最简单的是以结晶相为连续相的高柳模型，如图 7-28 及式(7-27)和式(7-28)所描述的，只是两相颠倒了。这时是一个非结晶材料方块被晶体包围着，因而 $\alpha=(1-\psi)(1-\lambda)$ 并且除非 $(1-\lambda)$ 或 ψ 很小，样品模量 $E_{\parallel}$ 将接近为 $(1-\lambda)E_c$。

以 PE 的串型多晶结构为例，这种结构含纤维状晶体，它以其长轴平行于队列方向，并含有长满的片晶。这种材料的自然的高柳模型包括一个结晶组分(纤维状晶体)与一系列结晶和非晶序列(片晶)平行排列。示差扫描量热计测得纤维状结晶的熔点较高，因此能测到每种结晶组分的量以及总结晶度。这个模型预言 $E_{\parallel}$ 将近乎正比于纤维状晶体分数。

加入更多的组元可以很容易地创造出更为复杂的这类模型。将粘弹性模型化的情况也是这样，加入串联和并联的弹簧和粘壶便可以创造出复杂的模型。存在的问题也是一样的，每增加一个组元都在模量表示式中增加未知数。以足够多的未知数任何一个模型都能与数据相符，若模型不以结构知识为基础，则其结果比任何一种对数据的数值拟合都不会有更大的用处。

因此文献中更为复杂的模型一般都是以结构方面的知识或概念为基础的。高柳(Takayanagi 和 Kajiyama，1973)将一种修改的串联模型用于高密度 PE，它与图 7-28(c)相似，但是与结晶相并联的是一种第三相而不是非晶相，这第三相的性质介于结晶相和非晶相之间，用于象征使结晶薄片破碎成小的镶嵌块的缺陷结构。遗憾的是，已经证明是一个对 X 射线数据的错误解释形成了一个想法认为镶嵌块结构总是存在的(Harrison 等，1976)。

一种四组元模型曾用于 PE 纤维的 E，这是两个串联排列相并联，如图 7-29 所示(Grubb，1983；Rossignol 等，1988)。这个模型的合理性仍基于结构，长度分数为 f 的附加串联组元代表纤维状晶体连续性的不完美性。这个模型中的变量数目很多，但是如果 $E_c \gg E_a$ 并且 $f \ll 1$，模型右半部对 $E_{\parallel}$ 的贡献可以忽略。这个附加的串联组元是由于高度应力下的纤维状晶体内有缺陷并且这与分子网络内的缠结有关，这样网络理论被用来预言缺陷分数 f 应该随拉伸比的 $1/\lambda^2$ 变化或者是用 f 来解释非线性的弹性性质(Rossignol 等，1988)。所预言的纤维模量是

$$\frac{1}{E_{\parallel}} = \frac{1-f}{bE_c} + \frac{f}{bE_D} \qquad (7\text{-}27)$$

式中 E_D 是缠结缺陷区的模量，Rossignol 等假定它等于 E_a，b 是纤维状晶体分数。如果 b 取作常数则 $E_{\parallel}$ 随拉伸比的变化与这个预言相符得很好，最终的拟合很满意。但是这个模型存在一个严重缺陷即是它忽略了各组元之间的剪切相互作用。这重要的第四个小组元是用于模型化发生在纤维状晶体末端的拉伸应力传递。在含有长纤维的复合材料中应力通过剪切从纤维传递到基体将是很重要的，而在纤维末端的拉伸力通常是更能被忽略的(Cox，1952)。

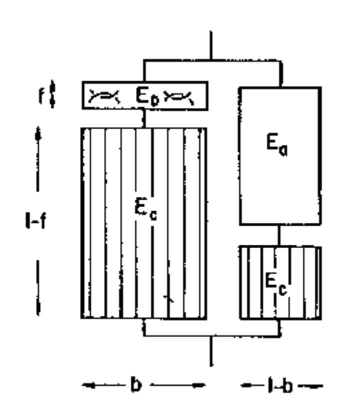


图 7-29　一种曾用于 PE 纤维 E 的四组元高柳模型。b 是纤维状物质分数，$(1-b)$是薄片物质分数。这里考虑的情况是在纤维状物质内的缺陷分数 f 很小并且 $E_c \gg E_a$，因此右半部的串联排列对样品模量影响甚微(Grutt，1983；Rossignol 等，1988)

7.6.3　Tsai-Halpin 方程

Tsai-Halpin 方程是一些半经验的混合法则用以根据组元模量来确定复合材料的模量。曾将它们用于许多多相体系，但在此感兴趣的是将它们应用于半结晶聚合物(Halpin 和 Kardos，1972；Kardos，1973)。对于结晶度为 α 的结晶相与非晶相混合物这个方程的一般形式是

$$P = P_a \frac{1+\xi\eta\alpha}{1-\eta\alpha} \qquad \left(\eta = \frac{P_c - P_a}{P_c - \xi P_a}\right) \qquad (7\text{-}28)$$

P 是弹性性质如杨氏模量或剪切模量，而 ξ 是几何参数。已给出了一些特定几何形式的 ξ 值，例如对于用平行短纤维增强的材料的杨氏模量 ξ 是增强成分纵横比的 2 倍(Halpin 和 Kardos，1976)。最好把 ξ 看作是指示其力学响应介于 Reuss 和 Voigt 极限之间何处的一个更为普遍的参数。以 E 为性质将上式展开得

$$E = \frac{E_a\{E_c + \xi[\alpha E_c + (1-\alpha)E_a]\}}{\alpha E_a + (1-\alpha)E_c + \xi E_a} \tag{7-29}$$

从这个公式容易看出，如果 $\xi \to 0$ 则 Tsai-Halpin 方程变为 Reuss 均匀应力极限；如果 $\xi \to \infty$ 则变为 Voigt 均匀应变极限，因此任何一种可能的结果必对应于某一正 ξ 值

$$\frac{1}{E} = \frac{\alpha E_a + (1-\alpha)E_c}{E_a E_c}, \xi = 0 \tag{7-30}$$

$$E = \alpha E_c + (1-\alpha)E_a, \xi = \infty \tag{7-31}$$

McCullough(1977)通过计算等效 ξ 用 Tsai-Halpin 方程对各种理论模型作了比较。该方程以其方便和简单继续保持其实用性，例如 Crist 等(1989)用这个方程证明没有一种结构为常数的模型(ξ 和 E_a 为常数)能够解释线型乙烯-丁烯－1 共聚物 E 随 α 的变化。用 $\xi=1$ 作模量的模型化可以给出 E_a 随结晶度 α 的变化。

7.6.4 层状集合模型

Boyd(1983)曾准确预言了层状半结晶聚合物拉伸和剪切模量。所需的输入数据是两相的弹性性质 s_{pq}^c 和 s_{pq}^a 以及体积分数结晶度 α。方法是用复合材料力学来预言整齐堆叠的平行片晶的弹性性质，这种堆叠用作聚集模型中的各向异性单元。假定两种组元至少均有正交对称性。它的一根轴线(3)垂直于层状平面。因为片晶大而叠层薄，对于面内形变假定响应是均匀应变-应力相加(即并联模型)，对垂直于叠层平面方向的形变则是均匀应力-应变相加(串联模型)。不同于上述的简单模型，当考虑这些模型的结合时剪切不再被忽略，对于层状堆叠模型要计算出一个完整的九元素刚度矩阵 C，这个矩阵的逆矩阵即为柔量矩阵 S。

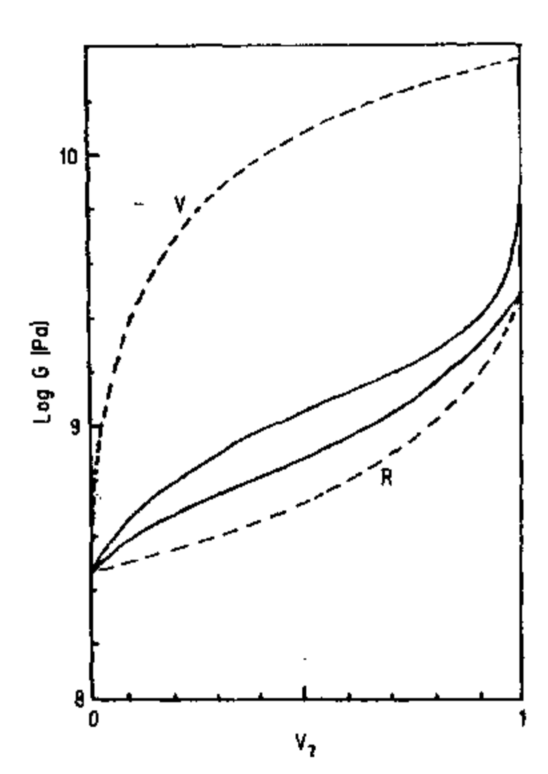


图 7-30　以 300MPa 取作 Ga 值计算的横向各向同性层状聚乙烯剪切模量作为结晶度的函数。外面虚线是简单的 Voigt 和 Reuss 值限，相距很近的两条实线是 Boyd(1983)得到的

• p. 347 •

样品内的层状堆叠有一定程度的取向和复杂的组织，它的弹性性质无法精确计算，但层状堆叠的平均响应可以通过在所有方向对 S 或 C 作平均求得。这些相当于在前面聚集模型一节中提到的 Reuss 和 Voigt 极限值，所有的正确值都必定在它们之间。为了简单，假定样品是横向各向同性的，则如前所述，样品

的弹性常数取决于取向分布的二次矩和四次矩即$\overline{\sin^2\phi}$和$\overline{\sin^4\phi}$(Ward，1962；McCullough，1977)。对于各向同性及取向的PE样品这个分析的结果一般是相距很近的拉伸和剪切模量值限。各向同性情况下的极限接近串联模型模量的低Reuss值限(图7-30)。

根据层状叠堆假定，以片晶法线全部沿z轴的充分取向材料必定处于低串联模量极限。如果片晶法线垂直于z则沿z方向的样品模量必处于高并联极限。甚至当结晶度为70%且结晶相各向异性为$c_{33}/c_{11}=32$，预言认为若各向同性物质首先取向则轴向拉伸模量$E_{\parallel}$将下降，这与图7-23中$E_{\parallel}$最初的下降相符，根据这个模型模量后来随取向增加暗示片晶结构或非晶区取向发生了变化。

• p. 348 •

7.6.5 高模量纤维的模型

聚集模型(Northolt和Van Aartsen，1978)和串联的或更复杂的用于高模量纤维的高柳模型(Matsuo和Sawatari，1988b；Tashiro等，1988；Nakamae等，1991；Grubb，1983)，这两种模型的应用上面已提及。这里讲到的其它模型一般是试图以更多的结构知识或概念来理解纤维模量。本卷第13章将进一步讨论高模量纤维的力学行为。因为几乎全部数据都是针对高分子量线型聚乙烯的，因而这些模型也大都是针对它的。"纤维"一词在此包括窄带、薄片以及纤维样品。这些样品大都具有纤维对称性，虽然极高度拉伸的样品可能接近单晶体特征。

7.6.5.1 纤维复合材料模型

高模量纤维看来含有原纤维。原纤维的长轴平行于纤维的平均轴，并且它们不大可能连续贯穿整个样品。因此相关的复合材料结构是不连续的平行纤维中的一根处于基体之中，增强纤维取作具有晶体模量而基体是有序程度稍低且更具柔性的物质。因缺乏详细的知识，假定结晶的原纤维呈圆柱形。Barham和Arridge(1977)用剪切滞后理论(Cox，1952)将高模量PE作为纤维复合材料进行模型化，Arridge和Barham(1978a，1978b)后来又将它用于iPP。剪切滞后理论作了若干简化假定，例如在界面处无滑移以及基体的应力状态是简单剪切；它还假定纤维末端的拉伸应力是零并且忽略应力集中的问题。然而，发现对于很多宏观短纤维复合材料这个简单理论处理得像其它复杂得多的理论一样好。这个理论的主要结果是复合材料模量$E_{\parallel}$由下式给出：

$$E_{\parallel} = V_f E_f\left(1 - \frac{\tanh x}{x}\right) + (1 - V_f)E_{\mathrm{matrix}} \qquad (7\text{-}32)$$

V_f是原纤维分数，在此也就是结晶度α，并且E_f是增强原纤维的模量，在此也就是E_c。

$E_c \gg E_{\mathrm{matrix}}$，所以第二项可以忽略。参数$x$主要取决于增强纤维的纵横比$L_c/r_c$和基体的剪切模量$G_m$，如下式：

$$x = \left(\frac{L_c}{r_c}\right)\sqrt{\frac{G_m}{E_c \ln(3.6\alpha)}} \qquad (7\text{-}33)$$

当原纤维有大纵横比时x亦大，且受力通过基体的剪切得以有效传递，这时$E_{\parallel} = \alpha E_c$，恰与并联模型的相同。因为原纤维之间的基体物质可能是取向的或部分有序的，G_m为未知数。Barham和Arridge(1977)将一个合理的常数G_m值用于一系列从高倍拉伸熔体结晶的

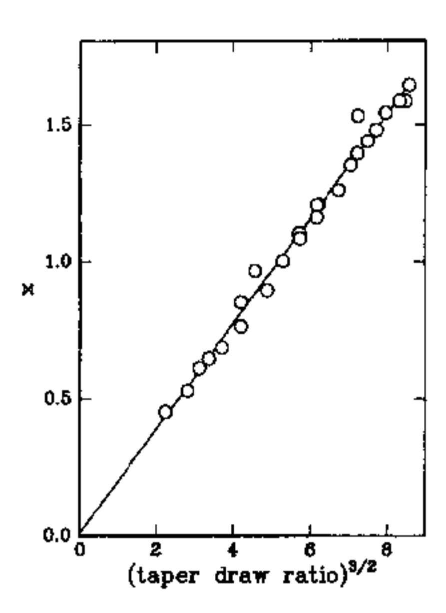


图 7-31　与增强组分纵横比成正比的短纤维复合材料参数 x 对颈缩后拉伸比 $t^{3/2}$ 作图。样品是高度拉伸的聚乙烯纤维。模型预言 $x \propto t^{3/2}$，实线是对实验数据的最佳拟合，它精确通过原点。x 是从测得的模量推算出来的，必须选用一个特定的 E_c 值(引自 Barham 和 Arridge，1977)

PE 样品而从观察的 $E_{\|}$ 值计算了原纤维的纵横比。他们发现纵横比正比于颈缩后的拉伸比的 3/2 次方(见图 7-31)。这导致一种认识，认为颈缩时原来样品的各向同性结构被破坏而形成了原纤维，此后原纤维随着拉伸与样品仿射形变，即长度增加宽度下降，因而纵横比随拉伸比的 3/2 次方增加。

• p. 349 •

这个模型存在的一个问题是刚性增强成分与比较软的样品作仿射变形看来不很合理。原纤维在拉伸的塑性变形中能够通过解体和重新组成来增加其纵横比，但这时纵横比和拉伸比之间应该没有什么明确的联系。原纤维的纵横比对这个模型很重要并且在确定它时有些问题。原纤维的宽度可以用 X 射线衍射加以测量，但它的长度一般是未知的，在许多纤维制备中，例如凝胶纺丝，无法识别任何颈缩现象，因此无法应用依赖于颈缩后拉伸比的分析。

Unwin 等(1990)当把这个模型应用于 iPP 时设法避免了这些问题。他们把剪切滞后参数 x 处理为一个拟合参数并且如果 $x \propto$(总拉伸比)$^{3/2}$就认为这个模型是成功的。用总的拉伸比而不用颈缩后的这就假定成颈处的拉伸比是一个常数。Unwin 等(1990)发现这个模型符合拉伸比超过 8 的情况，但他们还发现聚集模型与数据相符得很好。

高模量凝胶纺制的纤维可能仍具有相对比较小的平均晶体长度，这是根据(002)线宽为 40～70nm 测定的(Smook 和 Pennings，1984；Grubb 和 Prasad，1992)。PE 内纤维状晶体的宽度在 10～30nm 范围内，因此这些晶体的纵横比看来仅为 1～4，除非 G_m 非常高否则这种情况与剪切滞后理论不相符。有一种可能性是从 X 射线看来晶体的连续性被一些缺陷破坏了，但这些缺陷对刚度没有重要影响。最近的凝胶法纺制的高模量聚乙烯纤维的 X 射线数据显示原纤维长度为 200nm(Grubb 和 Prasad，1992)，这给出接近 10 的纵横比。

7.6.5.2　结晶桥模型

• p. 350 •

结晶桥模型把高柳模型的一些方面与纤维复合材料的一些想法结合在一起。它基于对一系列高度拉伸的熔体结晶聚乙烯纤维的结构观察。用 SAXS 测得这些纤维中的片晶厚度小于根据广角 X 射线衍射的(002)宽度测得的在分子链方向的晶体长度(Clements 等，1978；Gibson 等，1978)。随着纤维拉伸比和 E 的增加，晶体长度的增加大于晶片厚度的增加。在一种纯粹片晶材料中晶体尺寸与片晶尺寸是相同的。如果有纤维状晶体或针状晶体与片晶共存，则平均晶体长度将与这两种成分有关(偏向较长的，作为重均)。SAXS 信号取决于有尺寸接近的许多晶体的紧密叠堆，因而仍只反映片晶尺寸。

Gibson 等(1978,1982)假定较长的晶体是很细的并且它们无规地分布于整个片晶结构中,一条结晶链横穿过非晶区而进入下一个片晶的概率 p 与这条链的历史无关,这导致最可能的晶体长度分布,图 7-32 是这个概念的图示,但注意这仅是一个示意图。这些连结组分不可能是一些单根的链,因为那样它们不会在 X 射线实验中表现为结晶性的。包括动力学性质的详细分析得到它们的平均直径是 1.5nm(Gibson 等,1982),但这样的尺寸是很小的“晶体”,它不能导致对 X 射线数据的简单解释。

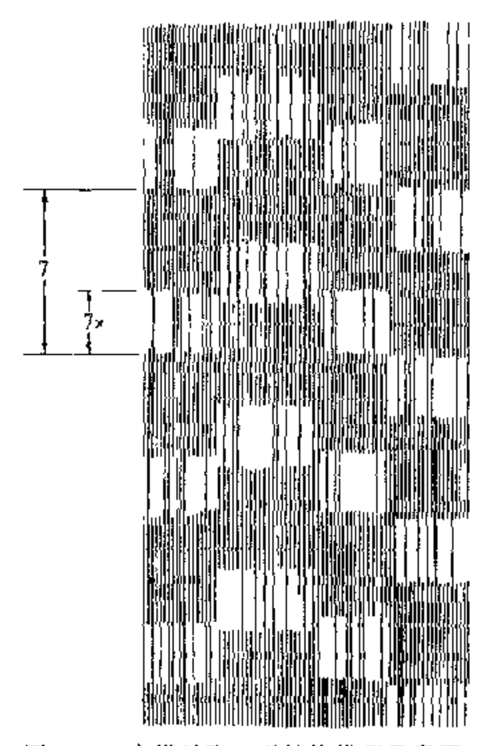


图 7-32 高模量聚乙烯结构模型示意图。只画了结晶链。图中大部分物质是片晶,但有相当数量的结晶链连接了晶片之间的非晶区(Gibson 等,1978)

从拉伸 PE 的 X 射线数据得出 $0.05 \leq p \leq 0.4$,穿越概率随拉伸比增加,任何比片晶厚度大的晶体都考虑为增强纤维成分,这种纤维状结晶物质的分数是 $\alpha p(2-p)$。这种纤维增强的样品的模量用上述剪切滞后理论为基础进行计算。样品模量的计算结果是

$$E_{\parallel} = \alpha p(2-p)E_c\left(1-\frac{\tanh x}{x}\right) + [1-\alpha p(2-p)]E_{\mathrm{matrix}} \tag{7-34}$$

这可以看作是一个并联模型的结果,它将增强纤维的模量与基体模量作了平均。平均剪切滞后因子$[1-(\tanh x)/x]$减小了结晶纤维的有效刚度。基体组分的模型是片晶与非结晶物质的串联排列,因此总的模型接近以结晶组分为连续相的高柳模型。发现当温度超过 -50℃时式(7-34)中的第二项(基体项)可以忽略。

· p. 351 ·

如简单的纤维复合材料模型(该模型中所有晶体都呈纤维状)那样,这个模型的困难也在于确定增强成分的纵横比。模量极高的纤维通常没有 SAXS 长周期,即不存在规则片晶,因此无法使用一般的 X 射线方法。缺少长周期与这个模型不相符,因为该模型预言随着 $E_{\parallel}$ 升高片晶分数减小 SAXS 应该下降,并预言 SAXS 的峰值也会下降,这是由于在加工过程中非结晶物质及结晶物质的密度变化以及留下来的片晶缺乏规整性(Adams 等,1985)。Wu 等(1980)和 Ohta 等(1985)指出,PE 纤维高模量和高强度的唯一可靠的结构指示是 SAXS 的积分强度下降。

7.6.5.3 分子模型

聚集模型不区分结晶相和非结晶相,但是假定所用的基本单元比单个分子要大。单元的各种性质是根据宏观试验推算出来的,或者假定它们就是结晶相的性质。迄今介绍的各种其它模型都是两相(或更多相)模型,这时从概念上将样品明确划分成力学性质不同的相,这使得这些模型直接基于分子性质。

Termonia 等(1985,1986a,1986b)对取向分子链的集合作了数值模型化,这是一个简

化的模型，但保留有许多特征是其它地方没有明晰论述的，这些包括相邻链之间的剪切和滑移以及由于原聚合物分子量有限而产生的链末端，还考虑了形变过程中链的断裂。这个工作主要的推进是预言断裂时的强度和延伸，但是这个模型也能计算模量、大应变下的非线性弹性行为以及分子应力分布。如预期的，若分子具有适当的剪切强度并且相互之间不立即滑移则整齐排列的一束分子在小应变下的性质将与分子量关系不大。Smith 和 Termonia(1989)计算了 PPTA 的模量作为分子量和链端分聚的函数。他们发现当分子量仅为 10000 时与无限长分子链相比模量仅下降 10%，这是链端无规安置的情况；如果存在有链端分聚，模量将再下降 10%。

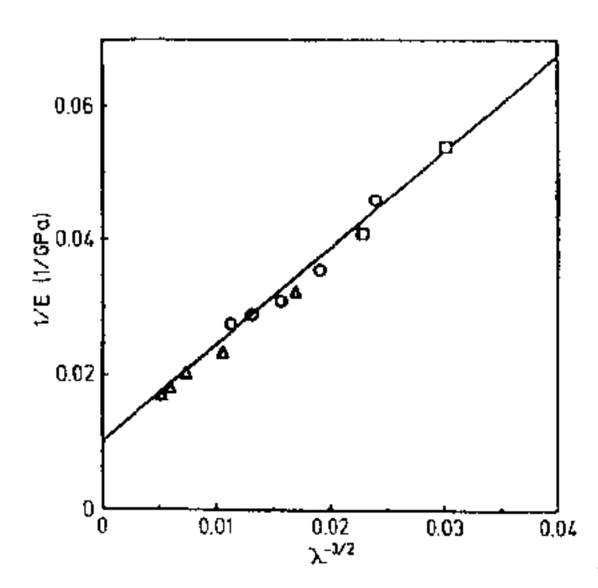


图 7-33 拉伸比 λ 从 10 至 33 范围内聚氧化甲烯样品的轴向模量 $E_{\parallel}$，以 $1/E$ 对 $\lambda^{-3/2}$ 作图。图中的直线是 Irving 和 Smith(1986)的分子模型的预言。在 $\lambda^{-3/2}=0$ 处的截距是完美排列体系的(倒数)模量

Irving 和 Smith(1986)及 Postema 和 Smith(1990)在对取向的半结晶聚合物作模型化时也用了分子方法。他们以一种简单方法建立轴向模量与拉伸比之间的关系，即忽略如晶体和测量的取向函数等一类结构特征。他们的假定是原始未取向材料中的分子无规线团与样品仿射变形。它给出的取向分布以整齐排列的链与完全未取向的链二者的串联排列作为模型。设定完全取向物质的量使 $\overline{\cos^2\phi}$ 与仿射变形的相等。所得结果是轴向模量作为拉伸比的函数的一个复杂的表示式，此式在高拉伸比简化为

$$\frac{1}{E_{\parallel}}=\frac{1}{E_c}+\frac{A}{\lambda^{3/2}} \qquad (7\text{-}35)$$

式中 A 是一个常数，它取决于选取的未取向链的模量。PE (Irving 和 Smith, 1986) 及其它一些材料，包括 PET 和 POM(Postema 和 Smith, 1990)，的数据服从这个关系，其中 A 取单一值，甚至样品制备方法不同时也适用(图 7-33)。这个好的相符性是对这个简单模型的支持。请注意当 $E_{\parallel}\ll E_c$ 结果为 $E_{\parallel}\propto\lambda^{3/2}$，这接近上面讲到的纤维复合材料模型的预示。四组元高柳模型预言的模量[式(7-27)，其中 $f\propto\lambda^{-2}$]在高 λ 值(当 f 值小时)结果也是一样的，只是 λ 的幂从 1.5 增至 2，当允许 E_c 在合理的限度内变化时很多数据并不能区分这两种情况。

• p. 352 •

7.7 结　语

这一章的内容应能证明半结晶聚合物的弹性性质是不简单的，并且与聚合物工程及聚合物科学都有关。解释实际样品的实验结果的复杂性来源于样品刚度与样品结构之间的紧密联系。弹性性质的模型化常利用或暗含着结构模型，并且这种研究在一定程度上是对材料结构的研究。对完美结晶相的弹性性质的理论研究和实验研究都还在继续进行，并

且一些常给出相互冲突的解答的方法都拥有坚定的支持者。但是对于已作了大量工作的体系，如线型聚乙烯和聚氧化乙烯，结果已比较集中并且对于存在的差别已有解释。希望这种趋势能扩展到其它材料。虽然计算机能力的不断增加使得聚合物模量的理论预言来得更快也更容易，但得到的结果未必可靠。希望这种情况也会改变。

7.8 参考文献

Adams, W. W., Briber, R. M., Sherman, E. S., Porter, R. S., Thomas, E. L. (1985), *Polymer 26*, 17.

Akindayini, O. O., Nix, E. L., Ward, I. M. (1986), *J. Phys. E 19*, 911.

Anand, J. N. (1967), *J. Macromol. Sci. Phys. B 1*, 445.

Arridge, R. G. C. (1975), *Mechanic of Polymers*. Oxford: Clarendon Press.

Arridge, R. G. C., Barham, P. J. (1978 a), *Polymer 19*, 654.

Arridge, R. G. C., Barham, P. J. (1978 b), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 16*, 1297.

Asahina, M., Enomoto, S. (1962), *J. Polymer Sci. 59*, 101.

Barham, P. J., Arridge, R. G. C. (1977), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 15*, 1177.

Barron, T. H. K., Rogers, K. J. (1989), *Molecular Simulation 4*, 27.

Batcheldor, D. N., Bloor, D. (1979), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 17*, 569.

Baughman, R. H. (1973), *J. Chem. Phys. 58*, 2976.

Boudreux, D. S. (1973), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 11*, 1285.

Boyd, R. H. (1983), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed., 21*, 493–504.

Brew, B., Clements, J., Davies, G. R., Jakeways, R., Ward, I. M. (1979), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 17*, 351.

Brower, A. L., Sabin, J. R., Crist, B., Ratner, M. A. (1980), *Int. J. Quant. Chem. 18*, 651.

Castagnede, B., Kim, K. Y., Sachse, W., Thompson, M. O. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 150.

Clements, J., Jakeways, R., Ward, I. M. (1978), *Polymer 19*, 639.

Clements, J., Jakeways, R., Ward, I. M., Longman, G. W. (1979), *Polymer 20*, 295.

Cox, H. (1952), *Brit. J. Appl. Phys. 3*, 72.

Crist, B., Ratner, M. A., Brower, A. L., Sabin, J. R. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 6047.

Crist, B., Fisher, C. J., Howard, P. R. (1989), *Macromolecules 22*, 1709–1718.

Darlington, M. W., Saunders, D. W. (1979), in: *Structure and Properties of Oriented Polymers:* Ward, I. M. (Ed.). New York: Wiley, Chap. 10.

Davidse, P. D., Waterman, H. I., Westerdijk, J. B. (1962), *J. Polymer Sci. 59*, 389.

Dewar, M. J. S., Yamaguchi, Y., Suck, S. H. (1979), *Chem. Phys. 43*, 145.

Dulmage, W. J., Contois, L. E. (1958), *J. Polymer Sci. 28*, 275.

Enkelmann, V., Leyrer, R. J., Schleier, G., Wegner, G. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 168.

Enomoto, S., Asahina, M. (1964), *J. Polymer Sci. A 2*, 3523.

Fanconi, B., Rabolt, J. F. (1985), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed., 23*, 1201–1215.

Feldkamp, L. A., Venkaterman, G., King, J. S. (1968), *Neutron Inelastic Scattering*, Proc. Symp. Copenhagen, Vol. 2. Vienna: IAEA, p. 159.

Fina, L. J., Bovet, D. I., Ward, I. M. (1988), *Polymer 29*, 2146.

Folkes, M. J., Arridge, R. C. G. (1975), *J. Phys. D. 8*, 1053.

Frank, F. C. (1970), *Proc. Roy. Soc. London A 319*, 127.

Frank, F. C., Gupta, V. B., Ward, I. M. (1970), *Phil. Mag. 21*, 1127.

Galiotis, C., Reed, R. T., Yeung, P. H. G., Young, R. J., Chalmers, I. F., Bloor, D. (1984), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 22*, 1589.

Galiotis, C., Young, R. J., Leung, P. H. J., Batcheldor, D. N. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 3640.

Gibson, A. G., Davies, G. R., Ward, I. M. (1978), *Polymer 19*, 683.

Gibson, A. G., Jawad, S. A., Davies, G. R., Ward, I. M. (1982), *Polymer 23*, 349.

Green, A. E., Adtkins, J. E. (1970), *Large Elastic Deformations*. Oxford: Clarendon Press.

Green, D. I., Unwin, A. P., Davies, G. R., Ward, I. M. (1990), *Polymer 31*, 579–585.

Grubb, D. T. (1983), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 21*, 165.

Grubb, D. T., Hill, M. J. (1980), *J. Crystal Growth 48*, 321.

Grubb, D. T., Li, Z.-F. (1992), *Polymer 33*, 2587.

Grubb, D. T., Prasad, K. (1992), *Macromolecule 25*, 4575.

Gupta, V. B., Ward, I. M. (1967), *J. Macromolec. Sci. Phys. B1*, 373.

Gupta, V. B., Ward, I. M. (1970), *J. Macromolec. Sci. Phys. B4*, 453. Corrected in: *J. Macromolec. Sci. Phys. B5*, 629 (1971).

Habeger, C. C. (1990), *J. Eng. Mat. Tech., Trans. ASME 112*, 366–371.

Hadley, D. W., Pinnock, P. R., Ward, I. M. (1969), *J. Mater. Sci. 4*, 152.

Halpin, J. C., Kardos, J. L. (1972), *J. Appl. Phys. 43*, 2235.

Halpin, J. C., Kardos, J. L. (1976), *Polymer Eng. Sci. 16*, 344.

Harrison, I. R., Keller, A., Sadler, D. M., Thomas, E. L. (1976), *Polymer 17*, 736–739.

Hartley, A., Leung, Y. K., Booth, C., Shepard, I. W. (1976), *Polymer 17*, 355.

Hartmann, B., Jarzynski, J. (1974), *J. Acoust. Soc. Am. 74*, 1346.

Hearmon, R. F. S. (1961), *An Introduction to Applied Anisotropic Elasticity*. Oxford: Clarendon Press.

Hill, R. (1963), *J. Mech. Phys. Sol. 11*, 357.

Holliday, L., White, J. W. (1971), *Pure Appl. Chem. 26*, 545–582.

Hong, S. Y., Kertesz, M. (1990), *Phys. Rev. B41*, 11368.

Hsu, S. L., Krimm, S. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 4265.

Hutchins, D. A. (1988), in: *Physical Acoustics*, Vol. XVIII: Mason, W. P., Thurson, R. N. (Eds.). New York: Academic Press, Chap. 2.

Irving, P. A., Smith, P. (1986), *Macromolecules 19*, 240–242.
Jungnitz, S., Jakeways, R., Ward, I. M. (1986), *Polymer 27*, 1651–1657.
Kaji, K., Sakurada, I. (1974), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 12*, 1491.
Kardos, J. L. (1973), *CRC Crit. Rev. Sol. State Sci. 3*, 419.
Karpfen, A. (1981), *J. Chem. Phys. 75*, 238.
Kausch, H. H. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 4213.
Kausch, H. H. (1970), *Koll. Z. 237*, 251.
Kip, B. J., Van Eijk, M. C. P., Meier, R. J. (1991), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 29*, 99.
Klei, H. E., Stewart, J. J. P. (1986), *Int. J. Quantum Chem., Symp. 20*, 529.
Kobayashi, M. (1979), *J. Chem. Phys. 70*, 509.
Kobayashi, M., Sakagami, K., Tadokoro, H. (1983), *J. Chem. Phys. 78*, 6391.
Koenig, J. L., Boerio, F. J. (1969), *J. Chem. Phys. 50*, 2823.
Kolsky, H. (1958), *Appl. Mech. Rev. 11*, 9.
Krueger, J. K., Marx, A., Peetz, L., Roberts, R., Unruh, H.-G. (1986), *Colloid Polym. Sci. 264*, 403-414.
La Garde, V., Prask, H., Trevino, S. (1969), *Disc. Faraday Soc. 48*, 15.
Ladizesky, N. H., Ward, I. M. (1971), *J. Macromolec. Sci. B 5*, 759.
Ladizesky, N. H., Ward, I. M. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 980.
Leung, W. P., Chan, C. C., Chen, F. C., Choy, C. L. (1980), *Polymer 21*, 1148.
Leung, W. P., Choy, C. L., Nakagama, K., Kanuka, T. (1987), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 25*, 2059.
Lewis, E. L. V., Ward, I. M. (1980a), *J. Mater. Sci 15*, 2354.
Lewis, E. L. V., Ward, I. M. (1980b), *J. Macromolec. Sci. B 18*, 1.
Lewis, E. L. V., Ward, I. M. (1981), *J. Macromolec. Sci. B 19*, 75.
Li, Y., Wu, C., Chu, B. (1991), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. 29*, 1309–1311.
Manley, T. R., Martin, C. G. (1973), *Polymer 14*, 491.
Massa, D. J. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 2595.
Matsuo, M., Sawatari, C. (1986), *Macromolecules 19*, 2036.
Matsuo, M., Sawatari, C. (1988a), *Macromolecules 21*, 1653.
Matsuo, M., Sawatari, C. (1988b), *Macromolecules 21*, 1658.
Matsuo, M., Sawatari, C., Iwai, Y., Ozaki, F. (1990), *Macromolecules 23*, 3266.
Matsuura, H., Miyazawa, T. (1969), *J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed. 7*, 65.
McBrierty, V. J., Ward, I. M. (1968), *J. Phys. D. 1*, 1529.
McCrum, N. G., Morris, E. L. (1964), *Proc. Roy. Soc. A 281*, 258.
McCullough, R. L. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 10, Part B: Shultz, J. M. (Ed.). New York: Academic Press.
Meyer, K. H., Lotmar, W. (1936), *Helv. Chim. Acta 19*, 68.
Miyazawa, T., Kitagawa, T. (1964), *J. Polymer Sci. B 2*, 395.
Mizushima, S., Shimanouchi, T. (1949), *J. Amer. Chem. Soc. 71*, 1320.
Moonen, J. A. H. M., Roovers, W. A. C., Meier, R. J., Kip, B. J (1992), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. 30*, 361.
Nakamae, K., Nishino, T. (1991), in: *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*. London, Amsterdam: Elsevier, p. 121.
Nakamae, K., Nishino, T., Shimizu, Y., Hata, K., Matsumoto, T. (1986a), *Kobunshi Ronbunshu 43*, 499–506
Nakamae, K., Nishino, T., Hata, K., Matsumoto, T. (1986b), *Kobunshi Ronbunshu 43*, 881–888.
Nakamae, K., Nishino, T., Hata, K., Ohkubo, H., Matsumoto, T. (1986c), *2nd. SPSJ Int Polymer Conf.*, Tokyo, Prepr., p. 98.
Nakamae, K., Nishino, T., Shimizu, Y., Matsumoto, T. (1987a), *Polymer J. 19*, 451.
Nakamae, K., Nishino, T., Ohkubo, H. (1987b), *Polymer Prep. Jpn. 36*, 2438.
Nakamae, K., Nishino, T., Shimizu, Y., Hata, K. (1990), *Polymer 31*, 1909.
Nakamae, K., Nishino, T., Ohkubo, H. (1991), *J. Macromolec. Sci. B 30*, 1.
Nishino, T., Ohkubo, H., Nakamae, K. (1992), *J Macromolec. Sci. B 31*, 191.
Northolt, M. G. (1980), *Polymer 21*, 1199.
Northolt, M. G., Van Aartsen, J. J. (1978), *J. Polymer Sci. C 58*, 283.
Northolt, M. G., Van der Hout, R. (1985), *Polymer 26*, 310.
Nye, J. F. (1957), *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press.
Odajima, A., Maeda, T. (1966), *J. Polymer Sci. C 15*, 55.
Ohta, T. (1983), *Polymer Eng. and Sci. 23*, 697.
Peselnick, L., Meister, R. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 2870.
Phoenix, S. L., Skelton, J. (1974), *Textile Res. J. 44*, 934.
Pinnock, P. R., Ward, I. M., Wolfe, J. M (1966), *Proc. Roy. Soc. A 291*, 267.
Postema, A. R., Smith, P. (1990), *Macromolecules 23*, 3296–3301.
Powell, A. K., Craggs, G., Ward, I. M. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 3990–4000.
Prasad, K., Grubb, D. T. (1989), *J. Polymer Sci. B Polymer Phys. Ed. 27*, 381.
Prasad, K. Grubb, D. T. (1990), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 28*, 2199.
Prevorsek, D. C., Harget, P. J., Sharma, R. K., Reimschussel, A. C. (1973), *J. Macromolec. Sci. B 8*, 127.
Prevorsek, D. C., Chin, H. B., Kwon, Y. D., Field, J. E. (1991), *J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symp., 47*, 45–66.
Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A. (1983), *J. Am. Chem. Soc. 105*, 7037.
Rabolt, J. F., Fanconi, B. (1977a), *Polymer 18*, 1258.

Rabolt, J. F., Fanconi, B. (1977b), *J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed. 15,* 121.
Rabolt, J. F., Wang, C. H. (1983), *Macromolecules 16,* 1698.
Rasmussen, R. S. (1948), *J. Chem. Phys. 16,* 712.
Raumann, G. (1962), *Proc. Phys. Soc. 79,* 1221.
Rawson, F. F., Rider, J. G. (1974), *J. Phys. D 7,* 41.
Read, B. E., Dean, G. D. (1978), *The Determination of Dynamic Properties of Polymers and Composites.* Bristol: Adam Hilger.
Rehwald, W., Vonlanthen, A., Meyer, W. (1983), *Phys. Stat. Sol. (a) 75,* 219.
Reuss, A. (1929), *Z. Angew. Math. Mech. 9,* 49.
Richardson, I. D., Ward, I. M. (1978), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed., 16,* 667.
Rider, J. G., Watkinson, K. M. (1978), *Polymer 19,* 645.
Robinson, I. M., Young, R. J., Galiotis, C., Batchelder, D. N. (1987), *J. Mater. Sci. 22,* 3642.
Robinson, I. M., Galiotis, C., Batchelder, D. N., Young, R. J. (1991), *J. Mater. Sci. 26,* 2293.
Rogozinsky, A. K., Bazhenov, S. L. (1992), *Polymer 33,* 1391.
Rossignol, J. M., Seguela, R., Rietsch, F. (1988), *Polymer 29,* 43–48.
Roylance, D. K., DeVries, K. L. (1971), *J. Polymer Sci. Lett. 9,* 442.
Runt, J., Wagner, R. F., Zimmer, M. (1987), *Macromolecules 20,* 2531.
Sachse, W., Hsu, N. N. (1989), in: *Physical Acoustics,* Vol. XIV: Mason, W. P., Thurson, R. N. (Eds.). New York: Academic Press, Chap. 4.
Sachse, W., Castagnede, B., Grabec, I., Kim, K. Y., Weaver, R. L. (1990) *Ultrasonics 28,* 97.
Sachse, W., Every, A. G., Grabec, I. (1991), in: *Enhancing Analysis Techniques for Composite Materials:* Reddy, J. N. (Ed.). New York: ASME-AMD.
Saimoto, S. (1986), *J. Mater. Sci. 21,* 3686.
Sakurada, I., Nukushina, Y., Ito, T. (1962), *J. Polymer Sci. 57,* 651.
Sakurada, I., Ito, T., Nakamae, K. (1964), *Makromol. Chem. 75,* 1.
Sakurada, I., Ito, T., Nakamae, K. (1966), *J. Polymer Sci. C 15,* 75.
Sakurada, I., Kaji, K. (1970), *J. Polymer. Sci. C 31,* 57.
Samuels, R. J. (1974), *Structured Polymer Properties.* New York: Wiley.
Sawatari, C., Matsuo, M. (1986), *Macromolecules 19,* 2653.
Schachtschneider, J. H., Snyder, R. G. (1963), *J. Polymer Sci. C 7,* 99.
Seferis, J. C., Samuels, R. J. (1979), *Polymer Eng. Sci. 19,* 975.
Shauffele, R. F., Shimanouchi, T. (1967), *J. Chem. Phys. 47,* 3605.
Sherman, E. S., Porter, R. S., Thomas, E. L. (1982), *Polymer 23,* 1069.
Shimanouchi, T., Asahina, M., Enomoto, S. (1962), *J. Polymer Sci. 59,* 93.
Shiro, Y., Miyazawa, T. (1971), *Bull. Chem. Soc. Jpn. 44,* 2371.
Slutsker, A. I., Savitskii, A. V., Ismonkulov, K., Sidorovich, A. A. (1986), *Vyskomol. Soyed. A 28,* 978; english translation in: *Polymer Science USSR 28,* 1091.
Smith, J. J., Jiang, H., Eby, R. K., Adams, W. W. (1987), *Polymer Comm. 28,* 14.
Smith, J. C., Blandford, J. M., Scheifer, H. F. (1960), *Text. Res. J. 30,* 752.
Smith, P., Termonia, Y. (1989), *Polymer Comm. 30,* 66–68.
Smook, J., Pennings, A. J. (1984), *Coll. Polymer Sci. 262,* 712.
Song, K., Krimm, S. (1990), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 28,* 63–69.
Sorensen, R. A., Liau, W. B., Kesner, L., Boyd, R. H. (1988), *Macromolecules 21,* 200.
Strobl, G. R., Eckel, R. (1976), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 14,* 913.
Suhai, S. (1983), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 21,* 1341.
Tadaoki, I., Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1987), *Macromolecules 10,* 731.
Takayanagi, M., Kajiyama, T. (1973), *J. Macromolec. Sci: Phys. B8,* 1.
Takayanagi, M., Harima, H., Iwata, Y. (1963), *Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ. 23,* 41.
Takayanagi, M., Imada, K., Kajiyama, T. (1966), *J. Polymer Sci. C 15,* 263.
Takeuchi, H., Furukawa, Y., Harada, I., Shirakawa, H. (1988), *J. Chem. Phys. 84,* 2882.
Tashiro, K., Kobayashi, M. (1991), *Polymer 32,* 1516.
Tashiro, K., Tadokoro, H. (1981), *Macromolecules 14,* 781.
Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1977a), *Macromolecules 10,* 413.
Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1977b), *Macromolecules 10,* 731.
Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1978a), *Macromolecules 11,* 908.
Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. (1978b), *Macromolecules 11,* 914.
Tashiro, K., Wu, G., Kobayashi, M. (1988), *Polymer 29,* 1768–1778.
Thistlethwaite, T., Jakeways, R., Ward, I. M. (1988), *Polymer 29,* 61–69
Termonia, Y., Meakin, P., Smith, P. (1985), *Macromolecules 18,* 2246.
Termonia, Y., Meakin, P., Smith, P. (1986a), *Macromolecules 19,* 154–159.
Termonia, Y., Greene, W. R. Jr., Smith, P. (1986b), *Polymer Comm. 27,* 295.
Treloar, L. R. G. (1960a), *Polymer 1,* 95.
Treloar, L. R. G. (1960b), *Polymer 1,* 279.
Treloar, L. R. G. (1960c), *Polymer 1,* 290.
Treloar, L. R. G. (1970), *Plastics and Polymers 39,* 29.
Turner, S. (1966), *Polymer Eng. Sci. 6,* 306.
Twistleton, J. F., White, J. W. (1972), *Neutron Inelastic Scattering, Proc. Symp. Grenoble.* Vienna: IAEA, p. 301.
Unwin, A. P., Ward, I. M. (1988), *Polymer Comm. 29,* 250.
Unwin, A. P., Bower, D. I., Ward, I. M. (1990), *Poly-*

mer 31, 882.
Van Eijk, M. C. P., Leblans, P. J. R., Meier, R. J., Kip, B. J. (1990), *J. Mater. Sci. Letters 9*, 1263.
Viras, K., Teo, H. H., Marshall, A., Domszy, R. C., King, T. A., Booth, C. (1983), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed. 21*, 919.
Voigt, W. (1928), *Lehrbuch der Krystallphysik*. Leipzig: Teubner.
Ward, I. M. (1962), *Proc. Phys. Soc. 80*, 1176.
Ward, I. M. (1964), *Polymer 5*, 59.
Ward, I. M. (Ed.) (1979), *Structure and Properties of Oriented Polymers*. New York: Wiley.
Ward, I. M. (1983), *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed. New York: Wiley.
Ward, I. M. (1985), in: *Key Polymers: Properties and Performance, Advances in Polymer Science*, Vol. 70. New York: Wiley Interscience, p. 1–70.
Ward, I. M., Hadley, D. W. (1988), *Materials Forum 11*, 5.
Ward, I. M., Onat, E. T. (1963), *J. Mech. Phys. Solids 11*, 217.
Wedgewood, A. R., Seferis, J. C. (1981), *Polymer 22*, 284.
Wegner, G. (1977), *Pure Appl. Chem. 49*, 443.
White, J. W. (1970), *J. Macromolec. Sci. Chem. 4*, 1275.
Wierschke, S. G., Shoemaker, J. R., Haaland, P. D., Pachter, R., Adams, W. W. (1992), to be published in *Polymer*.
Wilson, I., Ladizesky, N. H., Ward, I. M. (1976a), *J. Mater. Sci. 11*, 2177.
Wilson, I., Cunningham, A., Ward, I. M. (1976b), *J. Mater. Sci. 11*, 2181.
Wilson, I., Cunningham, A., Duckett, R. A., Ward. I. M. (1976c). *J. Mater. Sci. 11*. 2189.
Wool, R. P. (1980), *Polymer Eng. & Sci. 20*, 805.
Wool, R. P., Statton, W. O. (1974), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed., 12*, 1575.
Wool, R. P., Bretzlaff, R. S., Li, B. Y., Wang, C. H., Boyd, R. H. (1986), *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. Ed., 24*, 1039.
Wu, G., Tashiro, K., Kobayashi, M. (1989), *Macromolecules 22*, 189–196.
Wu, W., Simpson, P. G., Black, W. B. (1980), *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 18*, 751–765.
Yang, X., Hsu, S. L. (1991), *Macromolecules 24*, 6680.
Young, R. J. (1987), in: *Developments in Oriented Polymers – 2*: Ward, I. M. (Ed.). London: Elsevier Applied Science.

一般阅读资料

Arridge, R. G. C. (1975), *Mechanics of Polymers*. Oxford: Clarendon Press.
Boyd, R. H. (1985), *Polymer 26*, 323, 1123.
Ferry, J. D. (1970), *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley.
Hearmon, R. F. S. (1961), *An Introduction to Applied Anisotropic Elasticity*. Oxford: Clarendon Press.
Holliday, L., White, J. W. (1971), *Pure Appl. Chem. 26*, 545–582.
McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G. (1967). *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. New York: Wiley.
McCullough, R. L. (1977), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 10, Part B: Shultz, J M. (Ed.). New York: Academic Press.
Nielsen, L. E. (1962), *Mechanical Properties of Polymers*. New York: Reinhold.
Nye, J. F. (1957), *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press.
Ward, I. M. (Ed.) (1979), *Structure and Properties of Oriented Polymers*. New York: Wiley.
Ward, I. M. (1983), *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed. New York: Wiley.

8 橡胶弹性

R. Ullman
Department of Nuclear Engineering and Macromolecular Research Center,
The University of Michigan, Ann Arbor, MI, U. S. A.
(严瑞芳 译 施良和 校)

目录

符号与缩语表

A	亥姆霍兹自由能
A, B	与分子量、浓度及散射对比因子有关的常数因子

a_i	Ogden 公式指数
a_{ij}	一般化 Rivlin 公式常数
A_0	未变形样品的横断面积
ΔA_{el}	弹性自由能的变化
ΔA_m	溶剂分子 N_1 与聚合物分子 N_2 混合自由能的变化
ΔA_s	溶胀自由能的变化
A_φ, A_φ'	前置系数的实验参数
b	一个统计链段的长度
B_1, B_2	双折射变形公式中的常数
c	比热
c	裂纹长度
C	应力光学系数
C	应变能函数中的常数
C_1, C_2	Mooney 公式中的常数
f	网络官能度
F	力值
G	吉布斯自由能
H	热焓
$I(\boldsymbol{q})$	散射强度
I_1, I_2, I_3	形变的对称不变量
$\boldsymbol{k}$	中子束入射方向上的单位矢量
$\boldsymbol{k}_0$	中子束散射方向上的单位矢量
k_B	玻尔兹曼常量
L	长度
L	层间距
$\mathscr{L}(y)$	Langevin 函数
m	Tschoegl-Gurer 公式的参数
M	分子量
M_0	单体单元分子量
M_c	交联点间分子量
M_n	数均分子量
M_w	重均分子量
n	一个聚合物链的链段数
$\bar{n}$	平均折光指数，$\bar{n}=(n_1+2n_2)/3$
n_1	平行于拉伸方向的折光指数
n_2	垂直于拉伸方向的折光指数
N	一个样品的聚合物链数
N_A	阿伏伽德罗常量，$N_A=6.023\times10^{23}$

N_v　单位体积的聚合物链数

N_1　溶剂分子数(聚合物溶液的 Flory-Huggins 理论)

N_2　聚合物分子数(聚合物溶液的 Flory-Huggins 理论)

p_1　聚合物中溶剂的蒸气压

p_1^0　纯溶剂的蒸气压

p_u　聚合物溶液中溶剂的蒸气压

p_c　交联聚合物上溶剂的蒸气压

$p(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r},n)$　概率函数

p　压力

$p_2(\cos\theta)$　二级 Legendre 多项式,$P_2(\cos\theta=(3\cos^2\theta-1)/2$

$\boldsymbol{q}$　波矢量

q　$\boldsymbol{q}$ 的值

q_{peak}　$q^2S(q)$对 q 所作曲线最大值点处的 q 值

$\boldsymbol{r}$　连接链末端的矢量

$\bar{\boldsymbol{r}}$　$\boldsymbol{r}$ 的平均值

$\boldsymbol{r}_0$　未变形链的 $\boldsymbol{r}$ 值

$\boldsymbol{r}_{ij}$　连接相同或不同聚合物链的第 i 到第 j 个单体单元的矢量

$\boldsymbol{r}'_{ij}$　连接相同聚合物链的第 i 到第 j 个单体单元的矢量

$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle$　r^2 的集合平均

$\delta\boldsymbol{r}$　$\boldsymbol{r}$ 的涨落

R　理论气体常数

R_g　回转半径

R_φ　相对于拉伸方向方位角为 φ 上测量的表观回转半径

$R_{\parallel}$　$\varphi=0$ 时的 R_φ 值

$R_{\perp}$　$\varphi=90°$时的 R_φ 值

S　熵

$S_s(\boldsymbol{q})$　单一链散射函数

$S_T(\boldsymbol{q})$　总散射函数

T　温度

T'_0　阈值撕裂强度

u　化学键的平均能

U　内能

V　体积

v_1　溶剂的摩尔体积

W　功

W　应变能函数

$w(\lambda)$　Valanis-Landel 公式中的函数

z　统计链段的单体单元数

α_1　　统计链段的平行极化度

α_2　　统计链段的垂直极化度

β　　高取向链理论中的数量，$\beta=\mathscr{L}^{-1}(r/(nb))$

γ　　剪切梯度

γ　　在拉伸轴与 C－D 键间的角度

θ　　散射角，等于布拉格角的 2 倍

θ　　极化角

θ_i　　样品 i 的极性角

χ　　Flory-Erman 理论参数

λ　　中子波长

λ　　变形比

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$　　x-、y-、z-方向的变形比

μ_1　　熔剂的化学势

Δv　　氘核磁共振谱的谱线分裂频率

π　　渗透压

ρ　　密度

σ　　应力

σ_1, σ_2　　主应力

χ　　Flory-Huggins 作用参数

φ　　方位角

φ_i　　Ogden 方程的函数

φ_1　　溶剂的体积分数

φ_2　　聚合物的体积分数

Ω　　拉伸轴与磁场间的夹角

GPC　　凝胶渗透色谱

MEK　　甲乙酮

NMR　　核磁共振

PB　　聚丁二烯

PS　　聚苯乙烯

PTMI　　聚间苯二酸四甲酯

PTMO　　聚四次甲基氧化物

PTMT　　聚四甲基对苯二酸酯

SANS　　小角中子散射

TPE　　热塑弹性体

8.1　历史背景介绍

• p. 361 •

橡胶弹性是指以天然橡胶为代表的一些高分子材料表现出的大幅度可逆形变的性质。天然橡胶是从一种热带树木(巴西三叶胶树)的树汁中加工出的物质。在特定条件下，未交联的高分子因为链缠结或某些形式的物理交联，如结晶微区(见第 9 章)，可表现出类似橡胶的行为。而真正的橡胶弹性需要永久性的网络结构(见图 8-1)。降温时，橡胶会变成玻璃态，降温后，某些橡胶会部分结晶。未经硫化的天然橡胶在零下 70℃时呈玻璃态，经过硫化的天然橡胶在零下 60℃时已成玻璃态。反之，交联的高分子经加热，可从玻璃态变为橡胶态。比如用二乙烯基苯交联的聚苯乙烯，低于 80℃时是玻璃态，150℃时是橡胶态。

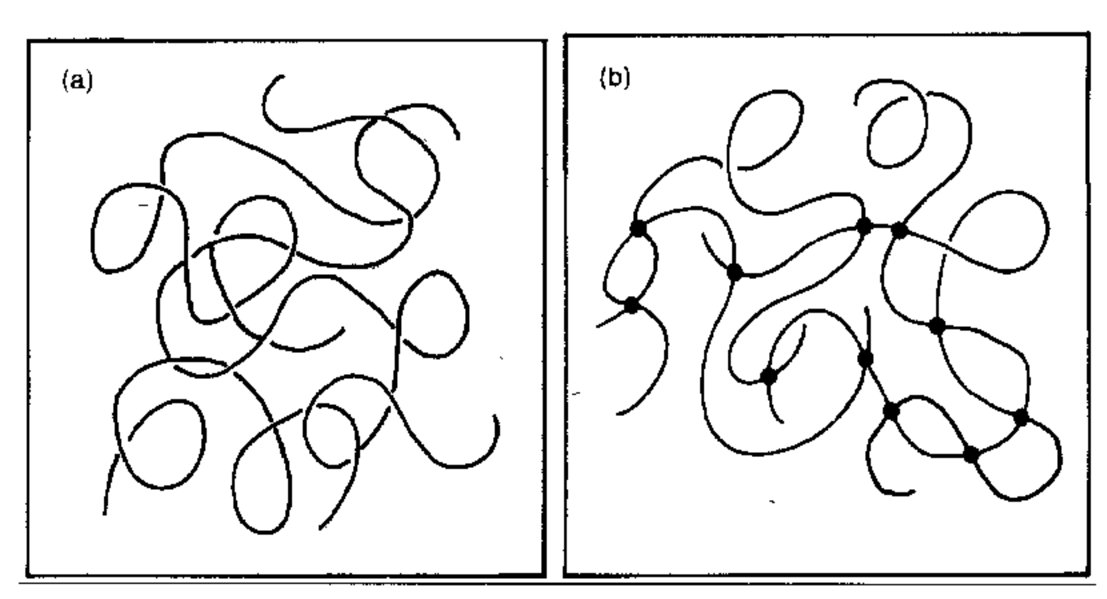


图 8-1　(a)缠结的线性聚合链的图形描述，这种材料在玻璃化转变温度以上短时间内表现为橡胶行为(b)具有四官能度的交联点的交联网络图形。它表现出近于理想的橡胶弹性

在室温下，没有形变的天然橡胶的 X 射线结构与低分子量的液体相似。Katz(1925)用 X 射线衍射的方法发现，在常温下天然橡胶经拉伸会发生结晶。在低温条件下(0℃或更低)，天然橡胶结晶过程缓慢，对于未形变的橡胶也是如此。

典型的橡胶的剪切模量是 $20N/cm^2$ 量级。橡胶具有几倍的弹性形变能力，其体积弹性模量是其剪切模量的几千倍。橡胶的弹性机理与金属和其它刚性固体有明显的不同。对于橡胶来说，了解其分子结构与宏观形变的关系是理解弹性材料的核心问题。

• p. 362 •

由于弹性体具有独特的力学性能，使得它们在工业产品中有广泛的应用，诸如充气轮胎、泡沫弹性体和橡胶带等。弹性体在商业领域的应用前景，也使得众多科学家对橡胶产生了兴趣。

Michael Farady(1826)曾经对橡胶的化学组成进行过研究，并发现碳与氢的重量比是 6.8(正确值是 7.5)。据此，他推断橡胶中包含的碳原子与氢原子的比例是 8 : 7。仅仅几

年之后，Goodyear(1844 年在美国)和 Hancock(1844 年在英国)发表文章称加热掺硫橡胶可以改善其若干方面的性能。橡胶粘性消失、韧性可随需要增加，并可在很多溶剂中不溶解。

1805 年，Gough(1805)发现了橡胶的一些非常重要的热弹性性能。他发现迅速拉伸的橡胶具有温升效应。同时他还发现，一根悬挂一个小物体而变形的橡胶条，加热后会收缩。半个世纪后，这些从未硫化橡胶得到的结果，Joule(1859)证实对硫化过的样品依然适用。Thomson(1857，之后有 Lord Kelvin)通过对橡胶的热力学分析，对 Gough 和 Joule 的结果给出了清晰的解释。在 19 世纪末 20 世纪初近 20 年的时间里，很多的科学家对橡胶的填加剂进行了研究。英国 Mote(India Rubber, Gutta Percha and Telegraph Works of Silverton)的一份从未发表过的有关炭黑增强橡胶的报告，为日后在橡胶轮胎中添加炭黑作为增强填料打下了基础。

在 1920 年之后的 20 年中，一些令人感兴趣的合成橡胶被开发出来。称为 Buna S 的丁二烯-苯乙烯共聚物被合成出来了，而且如果丁二烯含量足够高的话，它在室温下即呈橡胶态；由苯乙烯-丙烯腈组成的共聚物丁腈橡胶 Buna N 可以抗油脂；氯丁二烯(二氯丁二烯)可以制成性能优良的橡胶；聚硫橡胶是由多硫化钠和 1,2-二氯乙烷合成；异丁烯聚合生成粘性的弹性材料聚异丁烯 Vistanex；异丁烯与少量的丁二烯共聚生成可硫化的产物丁基橡胶。如今，已经有了相当数量的橡胶材料，它们优良的物理性能来自分子的网状结构。

8.2 橡胶加工

8.2.1 天然橡胶的硫化

弹性材料的分子结构是由高分子链相互连接形成的网状结构。这种网络通常是基于链间的主化学键，但也可以因链之间强烈的吸引力形成(如链上的官能团或由于结晶)。前面已经提到，硫化方法最先是由 Goodyear 和 Hancock 通过加热含硫的天然橡胶而发展起来的。硫原子与带有不饱和键的主分子链反应形成化学键。现代的弹性材料可利用各种各样的化学成分以生成永久性的网络。

8.2.2 有关橡胶化学的几个问题

· p. 363 ·

天然橡胶(顺式聚异戊二烯)硫化前每个单体单元含有一个双键，而在硫化完成后仍含有许多未反应的双键。这些未反应的双键会和空气中的氧缓慢反应，最终导致橡胶的老化。硫化前后的不饱和键保证了橡胶的化学活性，从而可与很多的物质发生反应。橡胶氢化可使剩余双键饱和，橡胶的化学性能也随之稳定。橡胶也可以氯化，氯化后的产物有很多的用途。天然橡胶还能进行许多其它的化学反应。

橡胶的网状结构通常是由主分子链间的化学成键作用形成(详细讨论见第 18 卷)。合成橡胶含有不饱和键，可以和过氧化物进行交联反应。异丁烯-丁二烯共聚物与过氧化二异丙苯反应生成的丁基橡胶就是一例。聚合物与过氧化物的混合物加热，过氧化物分解形

成自由基，后者与聚合物中的双键反应形成稳定的分子网络。

聚二甲基硅氧烷是由环四聚物开环聚合而成。其生成物是室温下为液体的线性聚合链。在最初的反应物中加入少量的三官能或四官能单体可以生成三维的橡胶网络。乙烯基封头的线性聚硅氧烷与过氧化物热分解产生的自由基反应形成交联。

硅橡胶的耐热性能好于烃基橡胶。因此在对高温下的稳定性或低温下的柔性有严格的要求时，通常使用硅橡胶。

聚氨酯是多元醇与二异氰酸酯或三异氰酸酯缩合反应的产物。线型聚合物是由等化学计量的二元醇与二异氰酸酯之间反应生成的。加入少量的三元醇或四无醇或者三异氰酸酯则可以形成三维橡胶网络。

氟橡胶是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物交联后得到的。这些橡胶具有热稳定性和很低的摩擦系数，耐氧化降解和耐烃类引起的溶胀，是能够在特殊领域应用的卓越的材料。

8.3 橡胶弹性理论

8.3.1 橡胶弹性的热力学分析

• p. 364 •

若只考虑机械力(弹性或膨胀)，系统所作的功为 $dW=PdV-FdL$，这里 P 是压强，V 为体积，F 为力，L 为长度。在对弹性体所做的多数实验中，FdL 比 PdV 大几千倍。这是因为橡胶的样品形变后，其体积基本上是不变的。这时，PdV 项可以忽略，由此得到的吉布斯自由能为

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}P+F\mathrm{d}L \tag{8-1}$$

在压力-体积变化很小的情况下，在热力学计算中 VdP 和 PdV 可以忽略。这时 $dU=dH$，并且亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能之间的关系为 $dA=dG$。由公式(8-1)可推得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_T=F \tag{8-2}$$

由麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_T=\left(\frac{-\partial F}{\partial T}\right)_L \tag{8-3}$$

公式(8-2)和(8-3)是在假设橡胶的体积不变的基础上得到的。用这些公式，由单向力拉伸实验，可以得到熵、自由能，以及内能随温度变化的函数为

$$\Delta A=\int_{L_1}^{L_2}F\mathrm{d}L;\ T\ 为常数 \tag{8-4a}$$

$$\Delta S=-\int_{L_1}^{L_2}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L\mathrm{d}L \tag{8-4b}$$

$$\Delta U=\Delta A+\Delta S \tag{8-4c}$$

人们对弹性材料的自由能、熵和内能的改变已经进行了很多的研究。由于存在拉伸滞后及弛豫现象，使得真实的实验难以进行。另外，如果交联进行得不够完全或在应力下发生化学降解，橡胶则会发生蠕变或应力弛豫。图(8-2)是天然橡胶拉伸时的熵、自由能和内

能改变得到的实验曲线(Anthony 等,1942)。从中可以清楚的看出,随橡胶的形变,其内能的变化与自由能及自由能中熵的变化相比是非常小的。对有些弹性体,在大形变时内能的变化可能会比较显著,这是由结晶造成的。中等形变时内能的微小变化与稀薄气体压缩时内能的微小变化十分类似。因此,理想橡胶与理想气体很相似。等压形变时内能的变化可以检测到,其值通常很小。

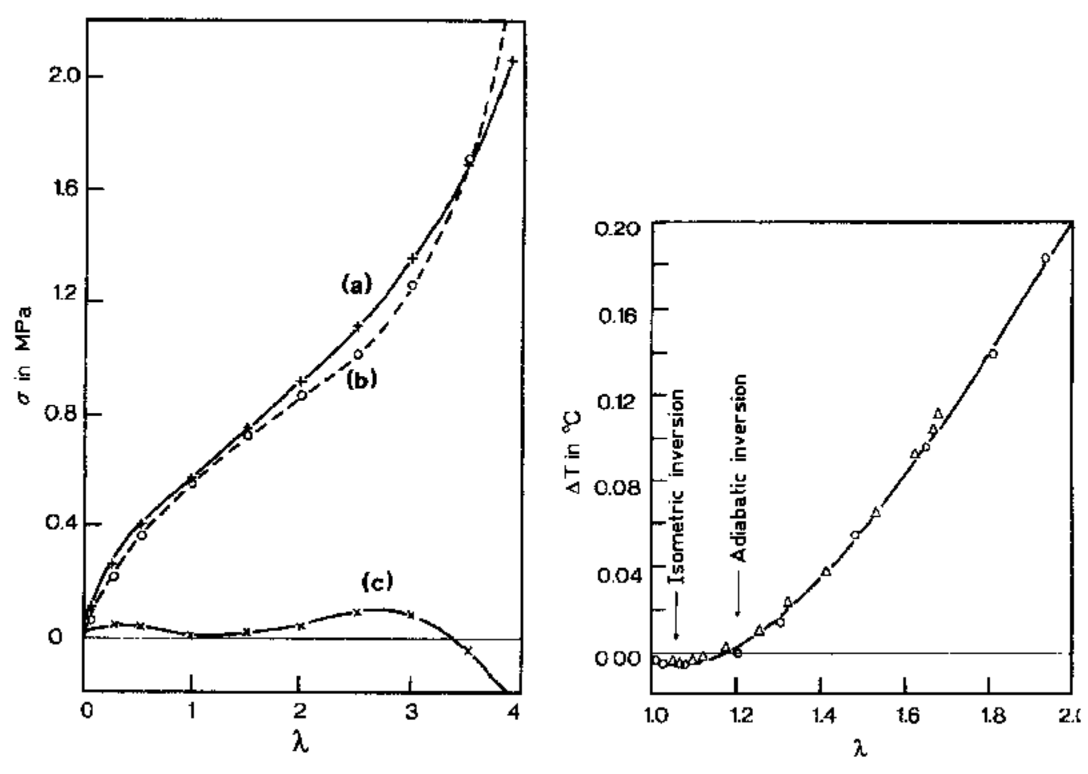


图 8-2 天然橡胶拉伸应力-应变测定。(a)σ 对 λ;(b) $-T(\partial\sigma/\partial T)_l$ 对 λ;(c)$\sigma T(\partial\sigma/\partial T)_\lambda$ 对 λ[即曲线(a)～曲线(b)]这些曲线下的面积分别为 ΔA、$-T\Delta S$ 及 ΔU(Anthony 等,1942)

图 8-3 绝热拉伸时,橡胶温度的变化

如果将一块橡胶迅速拉伸,其温度会升高。在拉伸过程中其比热大致不变。图(8-3)所示,是由 Joule(1859),James 及 Guth(1943)通过绝热实验得到的数据。请注意,在非常小的拉伸时,ΔT 是负值,这是由于在伴随着大变形引起的熵骤减发生之前出现的初始熵增加。ΔT 对变形作曲线的最小值称作等温折返点(isometric inversion point),ΔT 为零的点称作绝热折返点。

• p. 365 •

8.3.2 橡胶弹性的统计理论

对橡胶进行统计力学分析的基本思想最早出现在 Meyer(1932)和 Karrer(1933)的论著中。后者主要致力于肌松弛理论的研究。1934 年,Guth 和 Mark 提出了橡胶弹性统计理论,发展了 Meyer 与其合作者建立在统计力学方法上的理论。Guth Mark 理论是建立在今天大家所熟知的高斯链的基础上的。在这个模型中,橡胶被看成为聚合物分子链的集

合，其中每个链是由共价键联接的长度为 b 的 n 个链节组成。这些链节在空间可彼此相对旋转，但链的 n 个链节不能完全伸开，而是呈相当程度的盘绕。在这样的聚合物链的集合中，链的末端分开一个距离 $\boldsymbol{r}$，此距离随时间变化，且链与链之间也不同。在不受外力的情况下，介于 $\boldsymbol{r}$ 与 $\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 间的末端-末端向量的概率由下式给出：

$$P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r},n) = 4\pi\boldsymbol{r}^2(a/\pi)^{3/2}e^{-ar^2} \tag{8-5}$$

由于这些链的均方末端距由 $\langle r^2\rangle = nb^2$ 给出，易得 $a=(3/2)nb^2$。这就为计算高斯模型所描述的橡胶型聚合物中聚合物链的分子大小提供了依据。

• p. 366 •

在受外力的情况下，由高斯链分子集合构成的橡胶材料会经历部分取向和拉伸。在橡胶弹性理论中，宏观样品的形变与构成该弹性体的聚合物链的分子变形相一致。有两种经典的描述在该理论中占有主导地位，一个是固定交联点或交联点仿射模型，一个是假想网络模型。在这些模型中，三个或更多的高斯聚合物链通过主化学键在末端连接，形成带有交联点的三维网络[见图 8-1(b)]。在固定交联点模型中，交联点相对于变形的笛卡尔坐标是不变的，这里的形变是指伴随宏观变形的仿射变形。如果在 x,y,z 方向上的宏观形变为 $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$，则由固定交联点模型可以得出笛卡尔坐标中的均方末端向量变形为

$$\langle x^2\rangle = \lambda_1^2\langle x_0^2\rangle = \lambda_1^2\left(\frac{nb^2}{3}\right) \tag{8-6a}$$

$$\langle y^2\rangle = \lambda_2^2\langle y_0^2\rangle = \lambda_2^2\left(\frac{nb^2}{3}\right) \tag{8-6b}$$

$$\langle z^2\rangle = \lambda_3^2\langle z_0^2\rangle = \lambda_3^2\left(\frac{nb^2}{3}\right) \tag{8-6c}$$

下标"0"代表弹性链形变前的数值。角括号代表总体均值。

在假想网络中(人们对 James 和 Guth 模型采用的名称)，交联点绕平均位置涨落。当橡胶发生变形，且各个分子链末端到末端向量分量的平均值受 λ_1、λ_2、λ_3 影响而发生改变，则 $\boldsymbol{r}$ 将由于布朗运动在均值附近涨落。涨落计算采用的是谐和约束粒子的布朗运动理论。它假设该涨落不会受到橡胶中邻近分子链的影响，并独立于 $\bar{\boldsymbol{r}}$，$\boldsymbol{r}$ 的均值

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r} + \delta\boldsymbol{r} \tag{8-7a}$$

$$\boldsymbol{r}^2 = \bar{\boldsymbol{r}}^2 + (\delta\boldsymbol{r})^2 \tag{8-7b}$$

网络的官能度 f，定义为在交联点上连结的聚合物链的数目。在假想网络中，

$$\langle(\delta\boldsymbol{r})^2\rangle = \frac{2}{f}\langle\boldsymbol{r}_0^2\rangle \tag{8-8}$$

该理论的一个有趣的特性是涨落的大小是与网络的形变无关的。由于 $\langle r_0^2\rangle = nb^2$，$\langle(\delta\boldsymbol{r})^2\rangle = (2/f)nb^2$，和 $\langle\bar{r}_0^2\rangle = (1-2/f)nb^2$。在变形时，笛卡尔分量的变形是遵循

$$\langle x^2\rangle = \lambda_1^2\left(\frac{nb^2}{3}\right)\left(1-\frac{2}{f}\right) + \left(\frac{2}{f}\right)\left(\frac{nb^2}{3}\right) \tag{8-9}$$

$\langle y^2\rangle$ 与 $\langle z^2\rangle$ 具有类似公式。

由于交联点的官能度通常为三或四，由固定交联点和假想网络模型给出的预期值有很大差异。这一点可以由公式(8-5)和(8-9)看出。

这些理论模型不仅可以用于估算橡胶拉伸造成的分子链变形，还可以预测样品形变带来的热力学变化。如果某一网络包含 N 个聚合物链，且每一聚合物链包含长度为 b 的 n

个链段，一个链段包含若干单体单元(3 至 10)，则链末端距为 r 的未发生形变的样品中的一个链的熵为：

$$S(r)=\text{常数}+k_B\ln P(r)=\text{常数}-k_B\alpha r^2 \tag{8-10}$$

这里，k_B 为波尔兹曼常数。如果样品变形在三个主方向上的因子为 λ_1、λ_2、λ_3，则沿 x-方向的形变对熵的贡献为

$$S_x(\lambda_1 x)=\text{常数}-k_B\alpha\lambda_1^{*2}x^2 \tag{8-11}$$

• p. 367 •

这里，对于固定交联点模型 $\lambda_1^*=\lambda_1$；对于假想网络模型，$\lambda_1^{*2}=\lambda_1^2(1-2/f)+2/f$。对于整个网络，熵由无扰链所有排列的平均与链数目的乘积来计算。熵的变化为

$$\Delta S=-\left(\frac{k_BN}{2}\right)(\lambda_1^{*2}+\lambda_2^{*2}+\lambda_3^{*2}-3) \tag{8-12}$$

假想网络模型的公式(8-12)是固定网络模型的计算结果乘以系数$(1-2/f)$。

推导这些公式时着眼点是，弹性体的内能在样品变形时保持不变，恒温下则 $\Delta A=-T\Delta S$

$$\Delta A=\left(\frac{Nk_BT}{2}\right)(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{8-13}$$

网络链的数目 N 等于每摩尔的链数 N_A，即阿伏加德罗常数，乘以密度与样品体积除以交联点间的分子量 M_c。公式(8-13)可以写成

$$\Delta A=\left(\frac{\rho VRT}{2M_c}\right)(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{8-14}$$

在单向拉伸中，$\lambda_1=\lambda$，$\lambda_2=\lambda_3=\lambda^{-1/2}$。此时，固定交联点模型的自由能变化相应为

$$\Delta A=\left(\frac{Nk_BT}{2}\right)\left(\lambda^2+\frac{2}{\lambda}-3\right) \tag{8-15}$$

自由能的变化是拉伸的可逆功。因此，施加在单向形变样品上的外力为

$$F=\frac{RT\rho A_0}{M_c}\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{8-16}$$

A_0 是形变前样品的横截面积。在橡胶体积恒定的情况下，样品在形变方向上的应力 $\sigma=F/A$，可由如下式表示：

$$\sigma=\left(\frac{RT\rho}{M_c}\right)\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right) \tag{8-17}$$

在许多实验中，对橡胶的研究是在溶胀状态下进行的。上述计算中表示自由能的变化仅仅是自由能的弹性部分，此外，还应包括溶剂和聚合物之间作用的自由能，它是溶胀总自由能变化的一部分。对溶胀总自由能的计算通常是将弹性以及溶液的贡献作为独立的变量处理。

溶胀自由能是基于 Flory-Huggins 的聚合物溶液理论(Flory 1942；Huggins，1942、1943)。在 Floy Huggins 理论中，溶剂分子 N_1 和聚合物分子 N_2 的混合自由能是：

$$\Delta A_m=k_BT(N_1\ln\varphi_1+N_2\ln\varphi_2+\chi N_1\varphi_2) \tag{8-18}$$

在这一理论中，将溶剂分子的体积等同于聚合物的一个单体单元的体积。φ_1 和 φ_2 分别是溶剂及聚合物的体积分数，χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数，其数值表征了聚合物-溶剂作用能的强弱(参见本大全第 5 卷第 7 章)。在将公式(8-18)应用于溶胀的弹性体时，

只有一个聚合物分子，即 $N_2=1$，而 $N_2\ln\varphi_2$ 可以忽略。但是由于 φ_2 的值处于 0.1 和 1 之间，公式(8-18)中的 $\chi N_1\varphi_2$ 不能忽略。因此，网络溶胀自由能中溶剂化部分的贡献是

$$\Delta A_s = k_B T(N_1\ln\varphi_1 + \chi N_1\varphi_2) \tag{8-19}$$

溶胀的弹性自由能 ΔA_e，在所有方向上都具有相等的线性溶胀比 $\lambda=\lambda_1=\lambda_2=\lambda_3$ 时，为

$$\Delta A_e = \frac{3Nk_BT}{2}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \tag{8-20}$$

溶胀的总自由能则为

$$\Delta A = \frac{3Nk_BT}{2}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + k_BT(N_1\ln\varphi_1 + \chi N_1\varphi_2) \tag{8-21}$$

• p. 368 •

橡胶样品中聚合物链的数目是 N，它们通过交联形成一个巨大的分子网络。因子 $1-2/f$ 出现在假想网络中，但固定交联点模型公式中可以忽略。

许多对溶胀弹性体的研究都是对各向同性凝胶进行拉伸或压缩形变。单向拉伸自由能的变化，在假想网络中为

$$\Delta A = \frac{Nk_BT}{2}\left(1 - \frac{2}{f}\right)\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \tag{8-22}$$

这里，λ 是已溶胀弹性体的线性形变比。

通常，溶胀弹性体中溶剂的化学势不同于纯溶剂的化学势，这导致溶剂蒸气压的改变并产生溶剂凝胶的渗透压。溶剂化学势的计算是通过 ΔA 对 N_1 微分得到的。这里，必须在 ΔA 式中考虑 φ_1、φ_2、λ 和 N_1 间的相互关系。由公式(8-21)，纯溶剂与溶胀弹性体中溶剂的化学势之差为

$$\Delta\mu_1 = k_BT(\ln\varphi_1 + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2) + k_BTN\left(1 - \frac{2}{f}\right)\varphi_2^{1/3} \tag{8-23}$$

进一步可以将蒸气相的溶剂分子考虑为理想气体，则

$$\Delta\mu_1 = k_BT\ln\left(\frac{p_1}{p_1^0}\right) \tag{8-24}$$

这里，p_1 为溶胀弹性体溶剂的蒸气压，p_1^0 是纯溶剂的蒸气压。通过测量蒸气压，可以确定公式(8-23)是否能够正确描述凝胶的溶胀过程。

溶胀凝胶中溶剂的渗透压 π 与溶剂化学势的关系为

$$\Delta\mu_1 = -\pi\bar{v}_1 \tag{8-25}$$

这里，$\bar{v}_1$ 是溶剂的偏分子体积。渗透压的测定为理论公式的检测提供了又一有用的方法。

当凝胶中溶剂的化学势等于纯溶剂的化学势时，弹性体出现平衡溶胀比，即 $\Delta\mu_1=0$。将 $\Delta\mu_1$ 设定为 0，并且测定弹性体的最大溶胀，可以由公式(8-23)求出 Flory 相互作用参数 χ。这一方法于一系列研究中被采用。

应用机械力或通过溶剂作用引起的网络形变热力学讨论，是将聚合物链看作理想的无规飞行链，而不考虑链段之间的吸引或排斥力，或者聚合物链间的缠结。长期以来这被认为是基元模型的一个严重缺陷，但在一些最新理论中已经对此进行了修正。迄今为止，专家们就如何进行修改尚未达成一致。下面将对某些最新的尝试进行讨论。

• p. 369 •

对基元模型修订的一项最主要工作最初是由 Flory(1976，1977)完成，并由 Erman 和

Flory(Flory 和 Erman,1982;Erman 和 Flory 1982)进一步发展的。在他们的模型中,缠结以及其它链间作用的结果是改变交联点的平均位置,并减小交联点的涨落幅度。为了解释上述现象,Flory 和 Erman 在其理论中引入了新的参数。主参量 χ,为假想网络相对于真实网络的交联点的均方涨落比。该模型中的涨落在未形变网络中是最小的,但随拉伸会逐渐变大;当变形很大时,会趋近于假想网络极限。在未变形状态下,网络会更趋近于固定交联点模型。

橡胶弹性的另一个修正理论是基于管道模型。这一想法最初来自 de Gennes(1971),后由 Edwards 及其同事(Ball,1981;Edwards 和 Vilgis,1987)所发展。在 Edward 模型中,弹性网络的聚合物链可以被视作包在由相邻分子组成的管道中的长蠕虫,管道的存在,约束了分子链的运动,同时也限制了分子链的有效构象数目。分子链形变及其热力学公式解释了管道结构,并对拉伸或溶胀网络的弹性行为作出了预测。

有些橡胶弹性专家采用双网络模型来代表真实橡胶的行为。持有这种观点的一个主要代表是 Ferry 和 Grassley。在双网络模型中,对模量的贡献来自于主化学键网络以及缠结结构形成的网络所施加的收缩力。这里假定两者的贡献是可加和的,将实际弹性模量视作两个网络模量之和。Ferry 和 Grassley 等的实验结果与上述观点可以较好地吻合。详细情况后面还将讨论。

8.3.3 橡胶形变的 Mooney-Rivlin 模型

基于未修正的聚合物高斯链的橡胶弹性理论导致的结果是,储存在形变弹性体中的能量可以写成

$$W = C(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{8-26}$$

这里,C 是由分子理论导出的常量,W 是应变能函数。对于许多橡胶形变实验而言,公式(8-26)显然不够充分。1940 年,Mooney 提出了满足剪切形变虎克定律的更通用的公式。其公式为

$$W = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} - 3\right) \tag{8-27}$$

这一结果与对橡胶进行的大范围形变实验相符合。

几年之后,Rivlin(1948)将这一作了模型进一步发展。按照他的方法,存储的能量可以写成形变的最简单的对称不变量的一般函数。这些不变量是

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \tag{8-28a}$$

$$I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 \tag{8-28b}$$

$$I_3 = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2 \tag{8-28c}$$

• p. 370 •

因此,对于常压下的橡胶,I_3 接近 1(因为它的很小的可压缩性)。Mooney 方程是自由能对这些不变量的线性展开式

$$W = \sum_{i,j} a_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j \tag{8-29}$$

事实上,Rivlin 及其同事时常使用 Mooney 公式,即公式(8-27)来解释实验结果。同时他们也认识到要想在较宽的形变范围上满足实验结果,通常需要高阶项。

Mooney-Rivlin 分析建立的是一种非基于分子理论的唯象学模型，虽然缺乏分子学基础，使该分析的用途受到限制，但为处理弹性形变提供了有益的框架。该模型表明，不论形变的模式如何，对于给定材料都要求一组特定的常量。例如，在单向形变实验中，公式(8-27)将产生与剪切、扭曲或双向拉伸相同的常量 C_1 及 C_2。

8.3.4 橡胶形变的其它唯象学模型

Valanis 和 Landel(1967)指出应变能函数往往可以被分解成三个主方向上形变函数之和，即

$$W = w(\lambda_1) + w(\lambda_2) + w(\lambda_3) \tag{8-30}$$

这与 Mooney 公式(8-27)相符，而与 Rivlin 一般化公式(8-29)相左。Valanis-Landel 假设与其它很多研究者的见解相一致。

Ogden(1972)为了解释大范围应变的橡胶形变，提出

$$W = \sum_i c_i \varphi_i(\lambda) \tag{8-31a}$$

$$\varphi_i(\lambda) = \lambda_1^{a_i} + \lambda_2^{a_i} + \lambda_3^{a_i} \tag{8-31b}$$

在这一公式中，a_i 是常数，但不一定为整数，且对不同材料也不一定相同。

Ogden 双网络模型被(Tschoegl 和 Gurer 1985)所采用，应用于本体弹性体和溶胀网络。通过测定低应变下的参数 a_i，并将结果应用于极宽应变范围上，达到了实验与理论相一致。Tschoegl 和 Gurer 发现在他们所分析的实验中 a_1 等于 2，a_2 等于 0.34。

8.4 橡胶形变的实验处理

橡胶形变的研究方法有多种。最常用的是单向拉伸。在这种情况下，高斯网络的应变能函数归并为

$$W = C(\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \tag{8-32}$$

Mooney 公式中的单向形变应变能函数为

$$W = C_1(\lambda^2 + 2/\lambda - 3) + C_2(2\lambda + 2/\lambda^2 - 3) \tag{8-33}$$

通过 $\lambda \partial W/\partial\lambda$，应力为

$$\sigma = 2(C_1 + C_2/\lambda)(\lambda^2 - 1/\lambda) \tag{8-34}$$

· p. 371 ·

根据公式(8-34)将 $\sigma/(\lambda^2 - 1/\lambda)$ 对 $1/\lambda$ 作图可得到 C_1 及 C_2，后者可得到模量，它是形变的函数。

一种常用的实验手段是测量弹性体对均匀双向形变的响应。在这种实验中，通常要在两个主方向上调整形变比。有两种具有特殊意义的情况，一是纯剪切实验，其中 λ_1 可变，λ_2 保持为 1，λ_3 调整到使体积恒定，$\lambda_3 = 1/\lambda_1$。二是等双向形变，其中 $\lambda_1 = \lambda_2$，且 $\lambda_3 = 1/\lambda_1^2$。

纯剪切情况下，Mooney 公式得出

$$\sigma_1 = 2C_1\lambda_1^2 - 2C_2/\lambda_1^2 \tag{8-35a}$$

$$\sigma_2 = 2(C_1 - C_2) \tag{8-35b}$$

这里 σ_1 及 σ_2 是主应力。

等双向拉伸结果为

$$\sigma_i = 2C_1\lambda_i^2 - 2C_2/\lambda_i^2; \quad i = 1,2 \tag{8-36}$$

简单剪切不是纯应变。在简单剪切中 λ_2 等于 1，$\lambda_3=1/\lambda_1$，Mooney 公式给出

$$W = (C_1 + C_2)(\lambda_1^2 + 1/\lambda_1^2 - 2) \tag{8-37}$$

剪切梯度 γ 为 λ_1-1/λ_1，由此，得 $W=(C_1+C_2)\gamma^2$。相应的剪切应力 σ_λ 为 $2\gamma(C_1+C_2)$。

应变能函数还用于其它进行应力计算的形变模式。

上述公式给出的应力是在受到外加拉力或压力的情况下得出的。在实际情况下，任何方向上的主应力都等于施加的外力减去压力。在较高压力下或极低的外力情况下进行的实验，应力方程中必须考虑压力的影响。

8.4.1 滞后

上述弹性形变的分析是基于平衡状态下材料的应力要求与应变关系。实际上，在很多涉及外力及样品形变测量的实验中，那些可以产生特定形变的外力随时间而变化，且与应力的正或负增加有关。为了获得平衡的结果，实验必须进行得很缓慢，或者连续地增高或降低温度。平衡滞后对本体弹性体比溶胀系统更为常见，并且，拉伸的橡胶难于建立平衡。问题之一是，某些橡胶在形变时发生缓慢结晶。在某些材料中，施加应力会使氧化过程加速，而化学变化会干扰样品的应力-应变平衡。

实际上，许多实验报告对是否真正达到了平衡点存在怀疑。这激化了在橡胶形变理论模型上的争论。

8.4.2 橡胶形变实验

· p. 372 ·

对天然橡胶及其它可结晶弹性体的观察表明，在小变形时，橡胶内能的变化很小，但会随着形变增长而加大。

Wood 和 Roth 发现了大形变下（如图8-4所示）橡胶应力-应变行为中内能的巨大变化，而对一种未结晶的丁苯橡胶 GR-S 进行实验时，在高变形区也表现出内能相当明显的改变。在这些研究中，滞后与永久形变也在某些样品中存在。

橡胶弹性的高斯统计理论为小形变橡胶机理分析提供了基础，但在形变加大后，该模型需要进行重大的修正。由 Gumbrell、Mullins 和 Rivlin（Gumbrell 等，1953）等对本体及溶胀橡胶进行的实验，是针对大形变下贮能函数需考虑高次项的极好例证。

高斯理论推导出储能函数［公式(8-26)］，常量 C 在固定交联点模型中等于

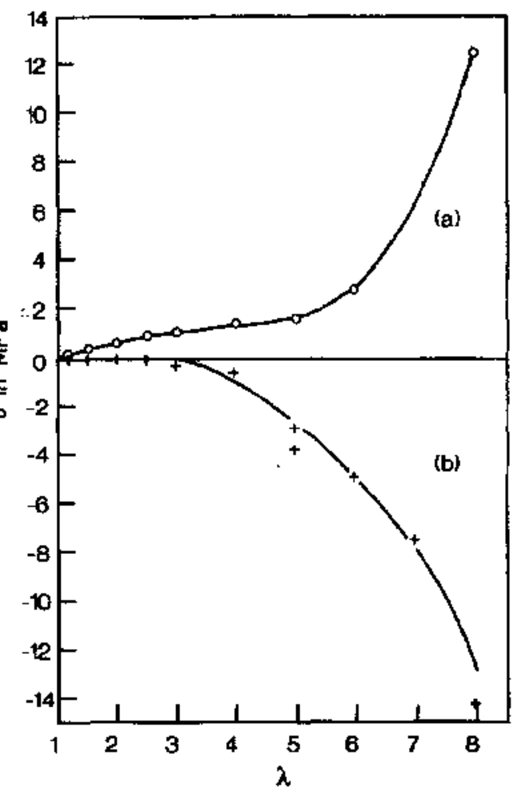


图 8-4 天然橡胶应力-应变测量。(a)σ 对 λ；(b)$-T(\partial\sigma/\partial T)_\lambda$ 对 λ(Wood 和 Roth，1944)

$\rho VRT/(2M_c)$；在假想网络模型中为$[\rho VRT/(2M_c)][1-(2/f)]$。在实际橡胶中，链分子悬挂的末端没有交联，因此不算网络的一部分。此外，未交联的链分子有可能并入橡胶基质中。由于这些作用，通过实验得出的常数C预期会低于理论模型的结果。但与预期的相反，C值时常大于理论值。

Dossin 和 Graessley（1979）对辐射交联的聚丁二烯进行研究，实验同时在本体和溶胀样品上进行。用 Mooney 公式分析数据，他们发现公式 8-27 的常数C_1可以解释为整个化学网络和部分拓扑缠结对模量的贡献。常数C_2可以解释为来自缠结分子链的另外一部分贡献。根据 Dossin 和 Graessley，交联点的起伏在很大程度上被抑制，且在本体样品交联网络中，缠结对模量的贡献是主要的。

• p. 373 •

Ferry 等对辐射交联的弹性体进行了单向拉伸状态下应力-应变研究。在多数情况下，交联在低于玻璃转化温度的条件下进行。交联及恢复到室温后，样品的长度在自由状态下大于交联前的未形变材料，但小于交联过程中的拉伸材料。

他们将这一结果归结为化学网络与缠结网络力之间的平衡。该模型用简单高斯统计处理化学网络，将缠结网络作为 Mooney 模型。在 Carpenter 等的研究中（1977），是用γ射线进行辐照交联，交联过程中初始的伸长在 1.2 与 2.8 之间变化。加热后，自由状态下的伸长在 1.05 与 1.48 之间。多数交联实验在T_g之下进行，一些在T_g之上进行的实验，有时表现出样品中仍留有少量缠结。放射次数是可变的。表 8-1 中列出了一些数据。

表 8-1　在应变状态下交联的聚丁二烯的收集的数据。其中λ_0为样品交联时的初始伸长率；λ_c是交联和再加热后自由状态下的伸长率；T_c是样品交联时的温度（Carpenter 等，1977）

λ_0	λ_c	T_c(℃)	λ_0	λ_c	T_c(℃)
1.400	1.108	−15	1.888	1.355	−10
565	1.202	−15	1.993	1.346	−10
1.620	1.185	−15	2.782	1.482	−10
1.749	1.251	−15	1.345	1.148	−5
1.242	1.078	−10	1.702	1.296	−5
1.275	1.106	−10	1.478	1.187	−5
1.306	1.107	−10	2.499	1.527	−5
1.309	1.127	−10	1.330	1.138	0
1.508	1.193	−10	1.557	1.254	0
1.826	1.231	−10	1.774	1.366	0
1.839	1.240	−10			

Mark 及其同事进行了大量橡胶网络的变形实验，并应用 Flory-Erman 理论对实验结果进行了分析。Llorente 和 Mark 的对末端交联的聚甲基硅氧烷的研究是一个很好的例子（Llorente 和 Mark，1980）。通过单向拉伸和压缩实验，并绘制相应的数据，产生了 Mooney 公式的常数。获得了拉伸函数的模量，亦即该理论的参数。在这一研究中，他们对该网络与未拉伸网络中的固定交联点模型的趋近程度及与高伸长下假想网络的趋近程度进行了估算。表 8-1 中列出了部分结果。

• p. 374 •

Thirion 和 Weil(1983)检测了以过氧化二异丙苯交联得到的顺式聚异戊二烯橡胶的平衡应力。他们对所获得的数据进行了两种方式的分析，一种采用 Mooney 公式，另一种采用 Ball 等提出的管道模型的变型，即通过滑移链来描述管道中聚合物链的限制。理论所需的滑移系数来自早期对纯剪切变形的研究。他们的结论是，Ball 等的分析与橡胶弹性相吻合。他们所进行的一系列实验与 Ferry 和 Kan(1978)的早期工作相符，也与 Dossin 和 Graessley(1979)的发现相一致。

表 8-2 末端交联的聚二甲基硅氧烷网络的应力-应变行为

f	$1-2/f$	A_φ	A'_φ
3.0	0.33	0.88	1.32
3.0	0.33	0.85	1.32
3.0	0.33	0.79	1.37
4.0	0.5	0.94	1.34
4.0	0.5	0.82	1.37
4.0	0.5	0.96	1.32
4.6	0.56	1.07	1.42
5	0.6	1.07	1.39
5	0.6	0.87	1.09
5	0.6	1.09	1.29
6	0.67	1.16	1.43
6	0.67	1.15	1.39
8	0.75	1.33	1.43
8	0.75	1.30	1.43
11	0.91	1.39	1.44
11	0.91	1.42	1.46
37	0.97	1.14	1.17
37	0.97	1.69	1.16

f 为网络官能度；A_φ 来自 Mooney 公式的常量 $2C_1$；如果应用 Erman-Flory 理论，A_φ 等于 $1-2/f$。使用 Mooney 公式，A'_φ 来自 $2C_1+2C_2$，根据 Erman 和 Flory 应等于单位值 1(Llorente 和 Mark，1980)

Tschoegl 和 Gurer(1985)采用应变能函数的二项表达式，分析了一系列弹性体的弹性变形。第一项适合于高斯链的网络，第二项适合于 Ogden 类型，$C_2/[m^2(\lambda_1^m+\lambda_2^m+\lambda_3^m)]$，$m=0.34$。系数是通过小变形下的单向拉伸测量得到的，并应用于较大范围变形上的单向测量。被研究的弹性体包括天然橡胶、丁苯橡胶、聚二甲基硅氧烷、溶胀于二(2)乙氧基乙基醚中的聚丙烯酸乙酯橡胶、聚丁二烯和丁基橡胶。某些实验是针对橡胶本体，其它则是针对溶胀于溶剂中的样品。根据 Tschoegl 和 Gurer，应变能中的 λ_i 的二次项，来自化学交联，其它项来自缠结网络的贡献。

8.4.3 某些溶胀实验

Gee(1946)研究了橡胶在一些溶胀剂中的最大溶胀度，以及其中部分溶胀橡胶的蒸气压。通过这一研究及先期工作，他得到了几种液体的一组 χ 值，其结果列于表 8-3。通过最大溶胀比测量所获得的数据与大多数情况下的蒸气压测量所得到的数据相吻合。

表 8-3 数值 χ，天然橡胶的 Flory 相互作用参数(Gee，1946)

溶胀剂	χ	
	溶胀	蒸气压
CCl_4	0.29	0.28
$CHCl_3$	0.34	0.37
CS_2	0.425	0.49
C_6H_6	0.395	0.43
甲苯	0.36	0.43～0.44
乙酸正丙酯	0.62	
乙酸乙酯	0.78	
甲乙酮	0.94	
丙酮	1.37	

Brotzmann 和 Eichinger(1983)研究了交联溶胀的以及未交联的聚二甲基硅氧烷溶液的环己烷的蒸气压。这里的数据是以 $\lambda\ln(p_c/p_u)$ 对 λ^2 作图，p_c 是溶胀交联聚合物的蒸气压，p_u 是在相同溶剂浓度下未交联材料溶剂蒸气压(见图 8-5)。图中对未经修正的高斯橡胶模型不出现最大值，而 Flory-Erman 分析给出的最大值比测量值略小。在 Flory-Erman 分析中，选用不太合理的参数反而可对实验提供定量的符合。Brotzmann 及 Eichinger 认为，理论与实验间的矛盾，部分来源于

弹性及溶胀对自由能的贡献是可以叠加的假定。这一假定被许多学者采用，但并未被证实。

• p. 375 •

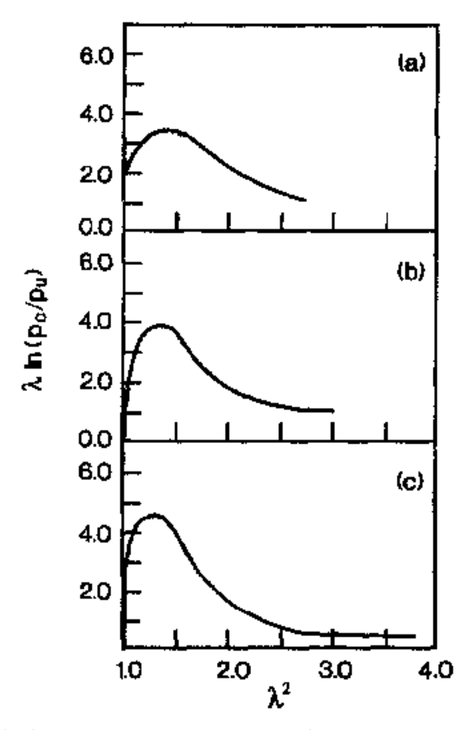


图 8-5 溶胀聚二甲基硅氧烷凝胶及溶液的 $\lambda\ln(p_c/p_u)$ 对 λ^2 作图。三个样品分别是：样品(a)：$M_c=11300$，$f=3$；样品(b)：$M_c=11300$，$f=4$；样品(c)：$M_c=18500$，$f=4$(Brotzmann 和 Eichinger，1983)

8.5 链段的取向

8.5.1 高度拉伸链的统计分析

聚合物链统计分析的高斯模型可以应用于链段伸长有限的橡胶中的聚合物分子或聚合链，这里，分子链末端距小于完全伸长链长度的 30%。对于较大的链拉伸，与高斯模型的偏差是较为显著的。

Kuhn 和 Grün(1942)对拉伸分子链进行了细致的统计学研究。聚合物链包含 n 个长度为 b 的链段，在未拉伸状态下其均方末端距为 $\langle r^2\rangle=nb^2$。最初具有确定方向，随后与拉伸方向一致的第 i 个链段的角度为 θ_i^0。极坐标角度为 θ，相对于拉伸方向的方位角为 φ 的链段百分数为

$$\frac{\mathrm{d}n}{n}=\frac{\beta}{4\pi\sinh\beta}e^{\beta\cos\theta}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \tag{8-38a}$$

这里，$r/(nb)=\mathscr{L}(\beta)$，同样 $\beta=\mathscr{L}^{-1}(r/(nb))$，$\mathscr{L}(\beta)$为 Langevin 函数

$$\mathscr{L}(\beta)=\coth(\beta)-1/\beta \tag{8-38b}$$

而 $\mathscr{L}^{-1}(r/(nb))$为其逆函数。r 的概率密度为：

$$P(r, r+\mathrm{d}r, n) = c\exp\left[\frac{r}{b}\beta - (\beta/\sinh\beta)^{n}\right] \tag{8-39}$$

根据$r/(nb)$中β展开式的主项，对于小的$r/(nb)$值，此公式还原成高斯公式。

Roe 和 Krigbaum(1964)用 Kuhn-Grün 方程和 Treloar 近似模型，计算了对不同的λ，链长度在 50 到 150 个链段之间(3～10 个单体)的介于θ与$(\theta+\mathrm{d}\theta)$的链段分数$W(\cos\theta)$值。结果见图 8-6。Roe 和 Krigbaum 推出了$\cos^2\theta$的通用公式

$$\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3 + 2/3F_2 \tag{8-40a}$$

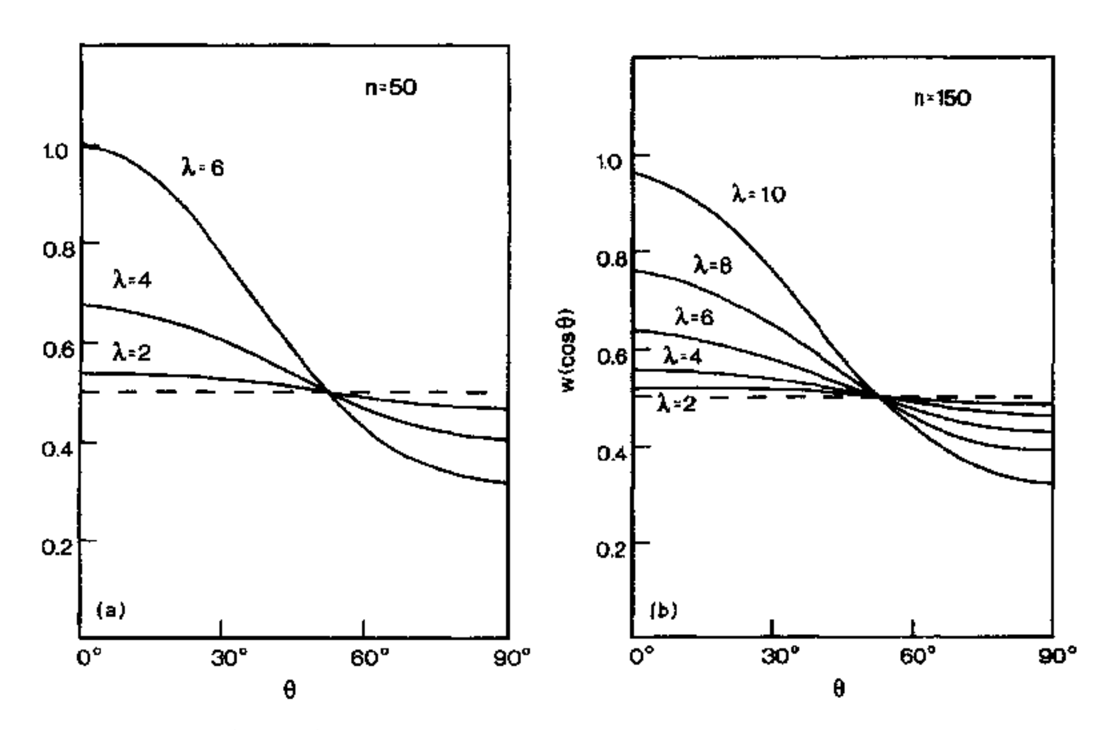


图 8-6 当(a)$n=50, \lambda=2,4,6$及(b)$n=150, \lambda=2,4,6,8,10$时，$W(\cos\theta)$对$\theta$作图(Roe 和 Krigbaum，1964)

· p. 376 ·

这里，F_2为

$$F_2 = (\lambda^2 - 1/\lambda)/5n + \frac{36}{875n^2}\left(\lambda^4 + \frac{\lambda}{3} - \frac{4}{3\lambda^2}\right) + \frac{108}{6125n^3}\left(\lambda^6 + \frac{3\lambda^3}{5} - \frac{8}{5\lambda^3}\right) + \mathbf{O}(\lambda^8/n^4) \tag{8-40b}$$

拉伸橡胶中聚合物链段的取向可以通过这种分析进行计算，并且是光学双折射、荧光、核磁共振四极分裂研究中感兴趣的问题。

8.5.2 弹性材料的光学双折射

将一透明的橡胶单向拉伸，可以产生双折射。通常，一个链段的极化率沿链段的轴向与轴的垂直方向是不同的。拉伸之后，链段的取向各向异性，垂直于拉伸方向与平行于拉伸方向的极化不同。这表明了在这两个主方向上折射率不同。用适当的公式，根据极化率的不同可以计算出双折射。最常使用的公式是洛伦兹公式。高期网络的光学双折射$n_1 - n_2$可用下式计算：

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi}{45}\frac{(\bar{n}^2+2)^2}{\bar{n}}\varphi_2^{1/3}N_v(\alpha_1-\alpha_2)(\lambda^2-\lambda^{-1}) \tag{8-41}$$

· p. 377 ·

α_1 及 α_2 是沿平行和垂直方向聚合物链的极化率；N_v 是单位体积聚合物链的数目；$\bar{n}$ 是橡胶加溶胀剂的平均折射率。在溶胀的高斯网络中单向的真实应力与 $\lambda^2-\lambda^1$ 成比例，且有

$$C\sigma = n_1 - n_2 \tag{8-42a}$$

其中，应力光学系数 C 为

$$C = \frac{2\pi}{45}\frac{(\bar{n}^2+2)^2}{\bar{n}k_BT}(\alpha_1-\alpha_2) \tag{8-42b}$$

在极高的取向，要求用分子链变形的 Kuhn-Grün 模型时，这种简单的应力-双折射关系就不适用了。

对于高度拉伸的聚合物，其光学双折射依赖于形变的高阶项，即

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi}{45}\frac{(\bar{n}^2+2)^2}{\bar{n}}N_v\Big[(\lambda^2-\lambda^{-1}) + \frac{1}{30n}(6\lambda^2+2\lambda-8\lambda^{-2}) + \frac{1}{70n^2}(10\lambda^6+6\lambda^3-16\lambda^{-3})\dots\Big] \tag{8-43}$$

在很多弹性体的双折射实验中，形变并不是很大，用高斯模型足够了。同时测量出应力与双折射可以导出应力光学系数的值。测量双折射的仪器通常选择 Babinet 补偿棱镜。对于应力及双折射均可用 Mooney 方程来对数据作图。

$$\sigma = (\lambda^2-\lambda^{-1})(C_1 + C_2/\lambda) \tag{8-44a}$$

$$n_1 - n_2 = (\lambda^2-\lambda^{-1})(B_1 + B_2/\lambda) \tag{8-44b}$$

表 8-4　经 12Mrad 电子辐照交联的 1,4-顺式聚丁二烯应力-光学系数计算的极化率

$\alpha_1-\alpha_2(10^{-30}m^3)$	φ_2
7.5	1
6.1	0.15(苯)
5.5	0.12(CCl_4)
5.9	0.14(四氢化萘)
4.9	0.21(十氢化萘)

许多不同的弹性材料已测定其应力光学系数。应指出，通过实验获得的公式(8-42)中常数 C 的值比基于理论基础上的未溶胀橡胶的期望值要大，但是经过溶胀后其值会减小很多。如果溶剂分子的各向异性不十分明显，它的值会减小得更大。表 8-4 是 Ishikawa 和 Nagai(1969)收集的数据，可以看出经过溶胀，C 值减小。Gent(1968)通过分析 Saunders (1956，1957)收集的数据，得到了相似的结果。Fukuda，Wilkes 和 Stein(Fukuda 等，1971)作为他们对聚-1,4-丁二烯光学双折射研究分析的一部分，讨论了 Lorentz-Lorenz 方程作为光学双折射与极化率间关系的非精确的描述的可能性。

· p. 378 ·

8.5.3　带标记弹性体的荧光

对于弹性材料，测量链段的取向可以在聚合物链上加上荧光基团，然后观察拉伸样品上荧光物质的极化。由 Roe-Krigbaum 分析得出了理论点的偏离，这就是链段相对于模型链拉伸方向的取向，它是每段链数和形变程度的函数。在实验中，荧光极化作为伸长率的函数进行测量。莹光基团的过渡矩(transition moment)与拉伸方向间余弦的平均第二矩为

$$\langle\cos^2\theta\rangle = \varphi_2^{-2/3}\frac{(\lambda^2-\lambda^{-1})}{5n} + \mathrm{O}(\lambda^4/n^2)$$

(8-45a)

如果对应于应力的高斯模型有效，则有

$$\langle\cos^2\theta\rangle = \frac{\sigma}{5\rho k_B T\varphi_2} \quad (8\text{-}45b)$$

在高度拉伸的情况下公式(8-45b)不适用。

为了获得聚合物链段相对于拉伸方向的平均取向，需要知道荧光基团相对于链段的取向，及相对于荧光团分子轴的荧光激发方向。如果荧光基团相对分子链的构象可能改变，则会出现更多的问题。

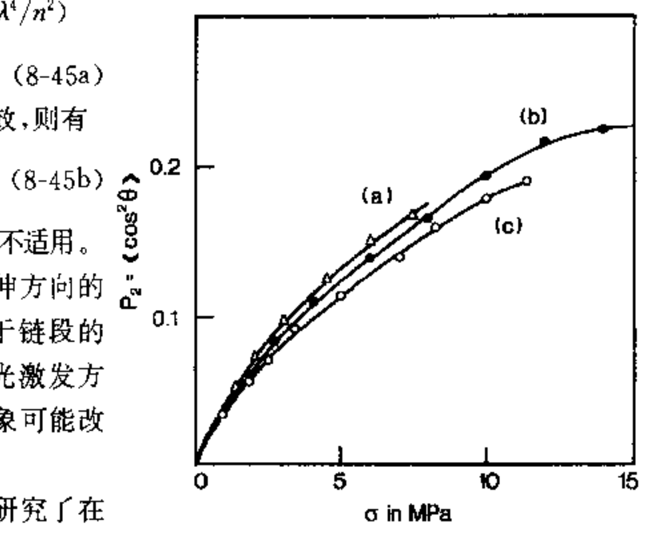


图 8-7　三种荧光标记的顺式聚异戊二烯网络的第二矩$\langle\cos^2\theta\rangle$对 σ 作图。(a)$M_c=4.2\times10^4$；(b)$M_c=2.1\times10^4$；(c)$M_c=1.15\times10^4$ (Jarry 和 Monnerie，1980)

Jarry 和 Monnerie(1978，1980)研究了在主键上带有二甲基蒽标记的聚异戊二烯的取向，测量是在干橡胶网络以及在用甲苯或正癸烷稍加溶胀($\varphi_2=0.9$)的网络上进行。在这些实验中，对干的聚合物计算出的取向稍高于理论预期值。他们认为，这是由于他们所用的改进的橡胶弹性理论中所引入的邻近链段间的类丝状作用所致。当网络被溶胀后，这种多余的取向作用会消失。图8-7是 Jarry 和

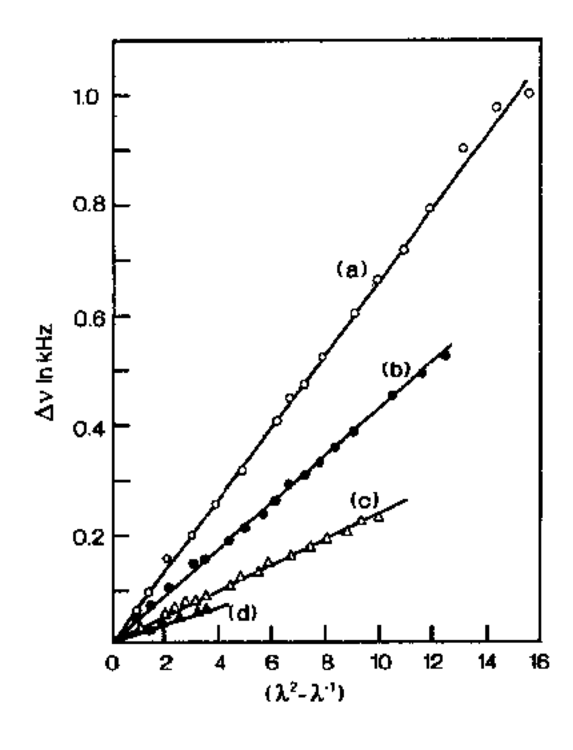


图 8-8　取向橡胶氘代苯四极矩分裂对 $\lambda^2-\lambda^{-1}$ 作图。(a)$\varphi_2=0.93$；(b)$\varphi_2=0.80$；(c)$\varphi_2=0.32$ (DeLoche 和 Samulski，1981)

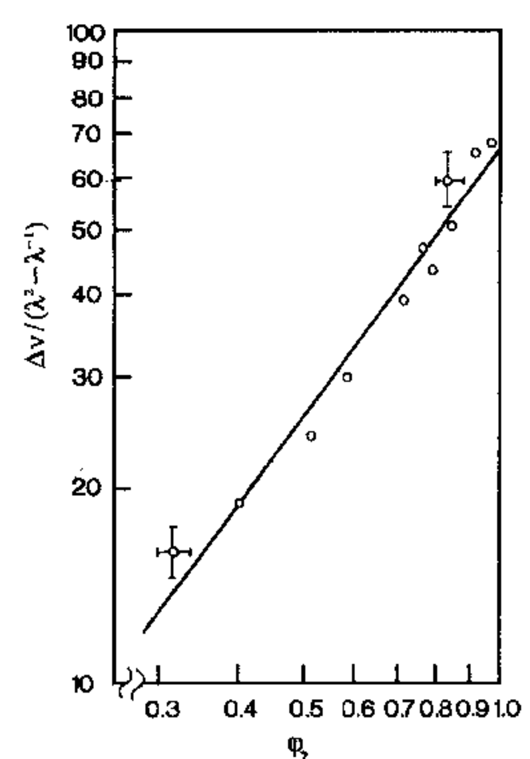


图8-9　橡胶中氘代苯四极矩分裂$\Delta\nu/(\lambda^2-\lambda^{-1})$对 φ_2 作图，线的斜率＝4/3(DeLoche 和 Samulski，1981)

Monnerie(1979)的研究结果。

8.5.4　取向橡胶溶胀剂的核磁共振谱中的四极矩分裂

弹性体在高度对称的氘代溶剂中溶胀，并在核磁共振光谱仪上，与静磁场以垂直的角度拉伸，则会表现出分裂的氘代核磁共振谱线。拉伸的弹性体在引起分裂的溶胀剂中建立起各向异性的电场梯度。其基本方程为

·p. 379·

$$\Delta v = \frac{3}{2}\frac{e^2qQ}{h}P_2(\cos\Omega)P_2(\cos\theta_i)P_2(\cos\gamma) \tag{8-46}$$

这里，P_2为第二 Legendre 多项式；Δv 是由于四极矩分裂引起的频率差；e^2qQ/h 是梯度因子数，对于 C—D 键在200Hz 量级；Ω 是拉伸轴与磁场间形成的角度；θ_i 第 i 个 C—D 键和弹性体分子轴之间的夹角；γ 是拉伸轴与 C—D 键之间的夹角。实验中，100Hz 级的分裂是可以测量到的，这样可以进行 P_2小于0.01的取向测量。DeLoche 和 Samulski(1981)获得的一例是在溶胀拉伸硫化交联的聚异戊二烯的六氘代苯的谱线分裂。图8-8中给出了一部分结果。图8-9表明了 $\Delta v/(\lambda^2-\lambda^{-1})$是如何随溶胀样品中聚合物的浓度变化的。

8.6　弹性材料的小角中子散射

·p. 380·

研究聚合物链的形状和尺寸的 SANS 方法(见第2B 卷第20章)已经被用来测量组成弹性网络的聚合物链。相干弹性散射与网络中标记链的链段分布的傅里叶变换成比例。这里的标记是在组成网络的分子链中，用氘代替普通的氢。相干弹性散射的强度为

$$I(\boldsymbol{q}) = AS_S(\boldsymbol{q}) + BS_T(\boldsymbol{q}) \tag{8-47}$$

A 和 B 是与聚合物分子量，浓度及散射对比因子有关的常数。$S_S(\boldsymbol{q})$是单链散射函数，$S_T(\boldsymbol{q})$是总散射函数，它包含了单链和链间对散射的贡献。链间的贡献通常指的是分子间的贡献，尽管它们来自于同一分子网络中不同分子链的单体单元对。对聚合物链，$S_S(\boldsymbol{q})$可以写成

$$S_S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{n^2}\sum_{i,j}\langle e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}'_{ij}}\rangle \tag{4-48}$$

这里 $\boldsymbol{r}'_{ij}$是同一聚合物链中连接第 i 与第 j 个单体的矢量；$\boldsymbol{q}$ 是散射波矢量，定义为：$\boldsymbol{q}=(2\pi/\lambda)(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$，$\boldsymbol{k}_0$是入射中子束方向的单位矢量；$\boldsymbol{k}$ 为散射束方向的单位矢量；λ 是中子波长，在这种实验中通常介于0.3nm 到1.5nm 之间。$\boldsymbol{q}$ 的大小为：$|\boldsymbol{q}|=q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$，其中 θ 是散射角。在核反应堆中使用光谱仪的典型实验是通过改变 θ 的值，在一个 $\boldsymbol{q}$ 范围内进行测量，在取向系统中，则可以通过改变不同的方位角得到。公式(8-48)中的求和是对分子链的所有单体单元对进行，其总集平均值考虑了构成网络的聚合物分子链所有可用构象的统计权重。

$S_T(\boldsymbol{q})$为

$$S_T(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{n^2}\sum_{i,j}\langle e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_{ij}}\rangle \tag{8-49}$$

这里 $\boldsymbol{r}_{ij}$为链接单体单元 i 与单体单元 j 的矢量，这些单体单元可以属于相同或不同的链。

求平均是在链的所有可能排列上进行。在不含溶剂的本体网络，以及标记或未标记的分子链具有相同化学结构，公式(8-47)中常数 B 等于0。在溶胀网络中，B 通常不等于0。如果标记与未标记的分子链化学结构不同，或它们的分子量不同，则 B 也不为0。可以通过调整标记分子链的分数，或溶剂中氘与氢的比例，将 B 变成0。这些方法有时可用于确保相干弹性散射仅仅来自单链散射。

对于各向同性的样品，$S_S(\boldsymbol{q})$可以写成 q 的幂级数

$$S_S(\boldsymbol{q}) = 1 \quad q^2R_g^2/3 + \mathbf{O}(q^4) \tag{8-50}$$

R_g 是聚合物链的回转半径，当 $S_T(q)$等于0时，可以通过$[I(q)]^{-1}$对 q^2 作的低 q 值图得到。测定的散射强度为

$$I(q)^{-1} = K[1 + q^2R_g^2/3 + \mathbf{O}(q^4)] \tag{8-51}$$

K 是仪器常数，可以独立测定。如果 $S_T(q)$不等于0，R_g 可以通过 $I(q)-KB\ S_S(q)^{-1}$对 q^2 作图获得。通过确定 R_g 随溶剂浓度及聚合物分子量的变化，有可能确定在不同网络制备和溶胀条件下分子链的几何轮廓的变化。

在拉伸网络中，$S_S(\boldsymbol{q})$可以写成：

·p. 381·

$$S_S(\boldsymbol{q}) = 1 - q^2R_\varphi^2/3 + \mathbf{O}(q^4) \tag{8-52}$$

这里，R_φ 为在相对于拉伸方向的方位角为 φ 时测定的表观回转半径。如果 φ 为0，则 $R_\varphi^2 = R_\parallel^2$，如果 φ 是相对于拉伸方向90°，$R_\varphi^2 = R_\perp^2$。变形弹性体的 R_φ^2 理论值容易推导。对于假想网络：

$$R_\varphi^2 = \frac{R_g^2}{2}[1 + \lambda^2(1 - 2/f) + 2/f] \tag{8-53a}$$

$$R_\parallel^2 = \frac{R_g^2}{2}[1 + \lambda^2(1 - 2/f) + 2/f] \tag{8-53b}$$

$$R_\perp^2 = \frac{R_g^2}{2}[1 + \frac{1}{\lambda}(1 - 2/f) + 2/f] \tag{8-53c}$$

在未拉伸的溶胀网络中，公式(8-53a)中的 λ 为线性溶胀比，公式(8-53b)和(8-53c)中的 λ 为单向拉伸比。在固定交联点模型中，R_φ^2 的计算值可以通过省略公式(8-53a，b，c)中的$2/f$ 值得到。

在弹性网络进行了很多的 SANS 研究，它们在某种程度上导致了有价值的弹性网络分子模型的发现。

Benoit 等(1976)最早进行了用二乙烯基苯交联以及在特定溶剂中溶胀的阴离子聚苯乙烯网络的 SANS 研究。这样聚合的网络的官能度是不能确定的。聚合是在10%的溶液中进行，并对未交联聚合物的回转半径，以及未溶胀网络中链的回转半径进行了测量。图8-10给出了 R_g 对三种网络的溶胀度的作图。从同一图中，还给出了 $f=4$时，假想网络模型的 R_g 计算值。

Pearsons(1977)和 Warner、Edwards(1978)及 Ullman(1979，1982)对变形网络的标记聚合物链的散射函数进行了计算。他们的计算结果被许多研究者用来说明各自的实验结果。

·p. 382·

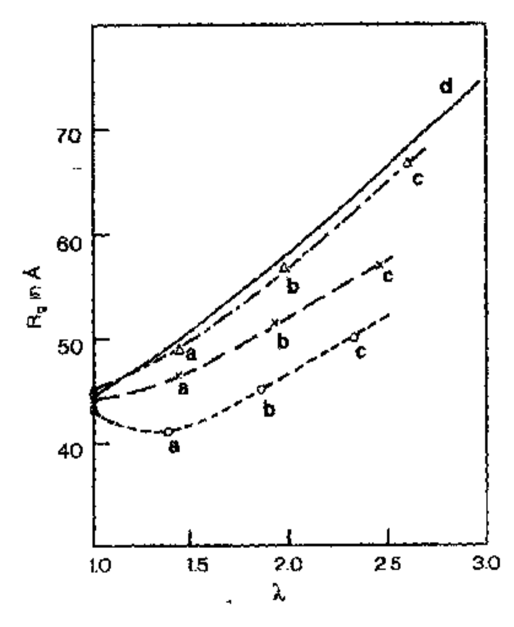


图8-10 溶胀聚苯乙烯网络中标记链 R_g 的 SANS 测量值。R_g 对三种网络的 λ 作图，$M_c=26000$，溶剂分别为(a)环己烷，(b)四氢呋喃，(c)苯。图中曲线(d)为 $f=4$ 的假想网络的理论预测值(Benoit 1976)

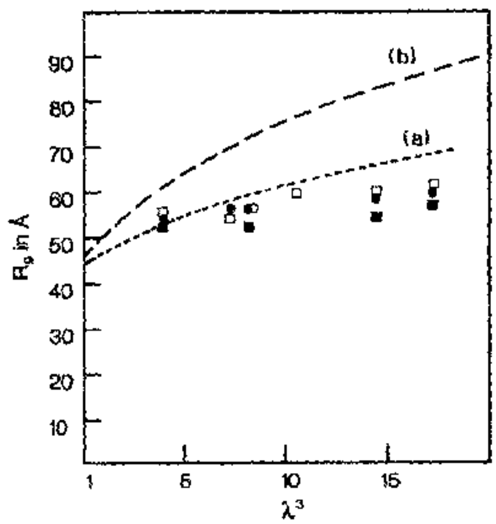


图8-11 渗透式解溶胀的聚苯乙烯网络链的回转半径对 λ^3 作图。曲线(a)是假想网络，曲线(b)是固定交联点模型，数据□，●，■是 Duplessix (1975)的实验结果

Duplessix(1975)和 Bastide、Duplessix、Picot 及 Candau(1984)等测量了在苯中溶胀后又以渗透方式部分解溶胀的交联聚苯乙烯网络的 SANS 谱。图8-11表示出其部分结果。

Belgzung 及其同事(1982，1983，1984)将 SANS 用于研究聚二甲基硅氧烷网络。该网络是通过乙烯基或烷基交联剂将线性氘代链与非氘代链交联，形成具有四官能或六官能的交联点而制备的。

·p. 383·

他们同时对未交联链及交联但未溶胀网络链的回转半径也进行了测定。交联不引起未溶胀橡胶散射改变。拉伸网络的 $R_{\parallel}$ 值等于或小于假想网络的预测值，它是链分子量的函数。$R_{\perp}$ 与假想网络的预期值一致。图8-12表示出某些结果。在环己烷中溶胀的相同的网络，R_g 值随交联点间分子量增加而增加，与假想网络预测相一致。同时还得出，溶胀网络中的 R_g 值与同一溶剂中未交联聚合物的稀溶液的 R_g 值以相同方式随分子量变化。图8-13显示了部分数据。

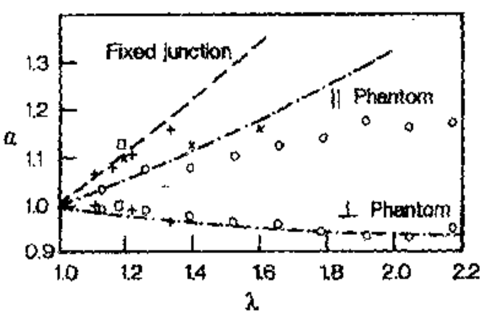


图8-12 在拉伸的具有不同分子量 M_c 的聚二甲基硅氧烷网络中，平行或垂直于拉伸方向的回转半径($R_{\parallel}$)或($R_{\perp}$)相对于无扰回转半径(R_g)之比 α，其分子量分别为 $M_c=3\times10^3$(□)；$M_c=6\times10^3$(+)；$M_c=10^4$(×)；$M_c=2.5\times10^4$(○)(Beltzung 等，1984)

Tsay 和 Ullman(1988)研究了用间苯二磺酰叠氮化物交联的聚苯乙烯的 SANS 谱。

测量分别对拉伸及溶胀网络进行。样品交联前的分子量是10^5，所形成的网络每条链平均为3，4或5个交联点。实验结果与Ullman(1982)对每链有几个交联点的聚合物的SANS理论值进行了对比。拉伸网络的$R_{\parallel}/R_g^0$以及$R_{\perp}/R_g^0$的曲线处在固定交联点及假想网络模型之间。并且在高拉伸情况下($\lambda=1.6\sim1.9$)，与假想网络极为接近。分子链在甲苯中溶胀时的尺寸改变比在环己烷中溶胀时要大很多。在甲苯中的$R_g(\lambda)/R_g^s$与在环己烷中的$R_g(\lambda)/R_g^s$非常接近。这里R_g^s是稀溶液中的回转半径。

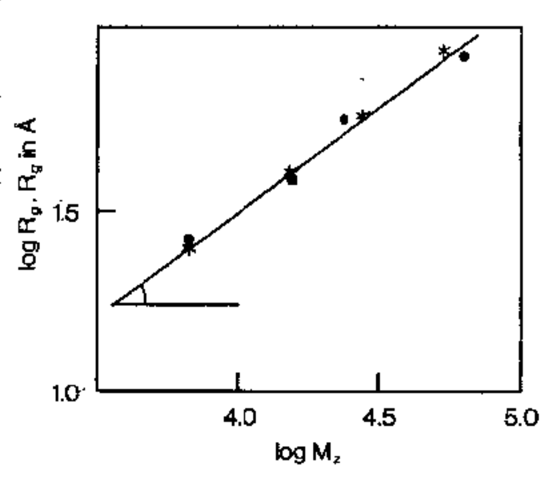


图8-13　在环己烷中溶胀的(＊)聚二甲基硅氧烷网链回转半径，以及在环己烷稀溶液(●)中的聚二甲基硅氧烷的R_g、对M_z作图(GPC测定的平均分子量)(Beltzung等，1983)

在极低的q值下，通过散射可确定一个聚合物链的回转半径。高q值下的SANS测定可以进一步获得关于分子链形态的信息。它们可以通过$q^2S_s(q)$对q作图得到。这一方法来自于Kratky对聚合物小角X射线散射的研究。

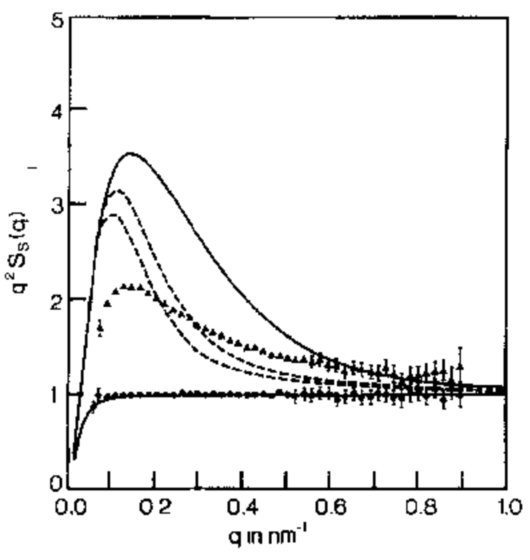


图8-14　氘代的聚苯乙烯干凝胶(▲)以及各向同性熔体(●)得到的数据，与相同变形比时计算的形式因子进行比较的Kratky作图：各向同性高斯模型(下方实线)；交联点仿射模型，$M_{mesh}=35000$(上方实线)；假想网络模型，$M_{mesh}=35000$(上方虚线)，$M_{mesh}=50000$(下方虚线)(Bastide等，1985)

Bastide、Herz和Boue(1985)等进行了在环戊烷溶液中与低分子量聚苯乙烯经γ辐射交联的高分子量(>10^6)氘代聚苯乙烯的SANS研究。标记链分子量为2.6×10^6，交联点间分子量为3.5×10^4的解溶胀网络的Kratky作图，在$q\approx0.15\text{nm}^{-1}$时显示较宽的峰(图8-14)，从交联的假想网络和固定交联点网络计算出的峰，比实验得出的峰大。他们认为其部分原因是由于在解溶胀时，几何近邻与化学近邻在空间位置上的交换。

在Tsay和Ullman的实验中，对拉伸样品的Kratky作图显示，垂直方向的散射在$q\approx0.5\text{nm}^{-1}$时，出现宽峰。平行方向的散射在相同$q$范围内具有较平缓的峰值。

还有很多有关橡胶网络的SANS研究本文未作讨论，现在尚不能从中确定哪种橡胶弹性模型是最为理想的。Flory-Erman模型及Edwards模型已经被应用于SANS研究，但目前还不能指出哪种弹性理论观点与实际SANS测量结果更一致。

8.7 橡胶-玻璃及橡胶-结晶转变

·p. 384·

橡胶在低温环境下会变成坚硬的固体。如果橡胶具有不规则的化学结构(例如,丁苯聚合物),则其固体为玻璃态;如果弹性体的化学结构是规则的,在低温环境下将会出现部分结晶。轻度交联的天然橡胶就属于后者。这种在低温下形成的结晶结构,也可以通过在高于结晶溶点时拉伸橡胶来获得。橡胶的这种应变诱导结晶最初是由 Katz 用 X 射线衍射研究天然橡胶时(Katz,1925)发现的。应变诱导结晶的结果是模量增加和极限强度的增加。在取向聚合物中的结晶通常呈现广角 X 射线衍射结晶图,而且还时常伴有双点小角微区图。在聚合物结晶时,由于分子链堆积程度较液态或玻璃态为高,其密度通常会大幅度增加。此外,在加热时由于聚合物结晶熔化,会出现显著的吸热现象。

如果采用拉伸使橡胶部分结晶,其结晶部分可以通过加热被溶化,并导致模量降低和密度下降。

需要指出的是,在这里以及其他有关橡胶弹性研究中被广泛应用的拉伸时橡胶体积不变假设,只有在没有发生结晶时才可靠。

橡胶虽然能够出现结晶,但可以通过增加其交联度来阻止这一过程的发生。交联度的增加减少了橡胶化学结构的规整性,并在分子链间形成极强的约束,使得结晶变得十分困难。

已经有许多研究小组对无变形橡胶的结晶进行了研究。例如,Phillips 和 Vatansever (1987)就曾做过分级后的未交联天然橡胶的结晶形态的研究。

8.8 热塑弹性体

·p. 385·

热塑弹性体(TPEs)是一种由软硬不同的链段组成的嵌段共聚物,它具有由硬链段微区分散在软链段基质中的微相分离结构。TPE 材料的交联是一种物理上的交联,即由硬链段聚集形成微区,并对彼此间橡胶状的软链段产生约束。硬链段微区是玻璃态还是结晶态,取决于不同的化学结构。类似聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三元共聚物这样的 TPE 材料现在具有广泛的商业用途,其弹性依赖于硬链段微区在橡胶链中的固定作用。聚氨脂、聚酰氨脂、聚醚酰胺和 α-烯烃类 TPE 材料,均表现出有意义的应力-应变行为。阴离子聚合制备的 PS-PB-PS 三元共聚材料是一种非常有用的体系,因为其微区的尺寸、形状和空间都能够被很好的控制。Keller 及其同事(Folkes 等,1973,Keller 和 Odell 1985)测定了在较高和较低应变下的变形行为。在50%以下的应变是仿射形变,更高应变下则出现硬链段微区的再取向和微区的破坏。

Stevenson 和 Cooper(1988)研究了聚四次甲基醚(PTMO)与聚四次甲苯间苯二酸酯(PTMI)或与 PTMI 及聚四次甲基对苯二酸酯混合物作硬链段的弹性嵌段共聚物变形时出现的改变。PTMO 链段数均分子量为1000,将聚四甲基乙二醇醚、间苯二甲酸脂、对苯二甲酸脂及丁二醇通过酯化转移得到共聚物的分子量在25 000～30 000之间。酯嵌段形成

结晶的硬链段微区，而醚链段赋予聚合物柔性。硬链段的重量分数(PTMI+PTMT)大约为60%。样品在熔点以上30℃加压然后冷却可以做成薄膜。这种体系的交联是物理性质的交联，它集中于硬链段聚集的地方。材料经退火时从玻璃态变成部分结晶态。在室温下结晶过程中进行应力-应变测量时，其应力在给定伸长时会随时间明显降低。

8.9 极限强度

弹性体在受到大应力时会撕裂。导致这种力学破坏的应力与一系列因素有关。其中包括橡胶的粘弹性、交联点之间的分子量、施加应力时的温度、材料的化学组成、样品中的缺陷等等。结晶的橡胶比拉伸时仍然是无定形的橡胶具有更高的强度。

在1967年Lake和Thomas基于储能以及弹性体在撕裂时如何释放能量，对弹性体的强度进行了分析。此后，Gent和Tobias(1982)又进行了大量试验，进一步扩展了该项研究。他们推导出了阈值撕裂强度的公式，其强度值是实际测量的最小拉伸破坏应力。在许多情况下，如果时间足够长，在接近撕裂时橡胶储存的能量是粘弹性松弛储能的一部分。因而由此测得的强度要大于阈值模型给出的数值。

Gent和Lake-Thomas方程可以表述为

$$T_0 = KM_c^{1/2}c \tag{8-54a}$$

式中，T_0是阈值撕裂强度，M_c是交联点间的分子量，c是与撕裂方向垂直的缺陷的长度，K由以下公式给出：

$$K = (3/8)^{1/2}\rho u z^{1/2}\frac{M^{1/2}}{M_0^{3/2}} \tag{8-54b}$$

式中，ρ为密度，u为一个主链键的平均能，z为每个统计链段的主链单体单元数，M为聚合链的分子量，M_0为单体单元分子量，K的预期值约为0.3J/m^2，而实测值可能大3倍。聚丁二烯和聚异戊二烯，当M_c在3×10^3及10^4时，其阈值撕裂强度在40到100J/m^{2}之间。聚二甲基硅氧烷的阈值撕裂强度较低。其数据同时取自末端交联及无规交联的材料。对溶胀的硅氧烷样品进行了一系列测定，与预期相同，溶胀样品的λ^2T_0等同于本体网络的T_0值。

8.10 参考文献

Anthony, R. L., Caston, R. H., Guth, E. (1942), *J. Phys. Chem. 46,* 826.

Ball, R. C., Doi, M., Edwards, S. F., Warner, M. (1981), *Polymer 22,* 1110.

Bastide, J., Duplessix, R., Picot, C., Candau, S. J. (1984), *Macromolecules 17,* 83.

Bastide, J., Herz, J., Boué, F. (1985), *J. Phys. 46,* 1967.

Beltzung, M., Picot, C., Rempp, P., Herz, J. (1982), *Macromolecules 15,* 1594.

Beltzung, M., Herz, J., Picot, C. (1983), *Macromolecules 16,* 580.

Beltzung, M., Picot, C., Herz, J. (1984), *Macromolecules 17,* 663.

Benoit, H., Decker, D., Duplessix, R., Picot, C., Rempp, P., Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Ober, R. (1976), *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 14,* 2119.

Brotzmann, R. W. Jr., Eichinger, B. E. (1983), *Macromolecules 16,* 1131.

Carpenter, R. L., Kramer, O., Ferry, J. D. (1977), *Macromolecules 10,* 117.

de Gennes, P. G. (1971), *J. Chem. Phys. 55,* 572.

De la Condamine, C. M. (1751), *Mem. Acad. Roy. Sci. 17,* 319.

DeLoche, B., Samulski, E. T. (1981), *Macromolecules 14,* 575.

Dossin, L. M., Graessley, W. W. (1979), *Macromolecules 12,* 123.

Duplessix, R. (1975), Thesis, Doctor d'Etat, L. Pasteur University, Strasbourg.

Edwards, S. F., Vilgis, T. A. (1987), *Reports on Progress in Physics 51,* 243.

Erman, B., Flory, P. J. (1982), *Macromolecules 15,* 806.

Faraday, M. (1826), *Quart. J. Sci. 21,* 19.

Ferry, J. D., Kan, H. C. (1978), *Rubber Chem. Tech. 51,* 731.

Flory, P. J. (1942), *J. Chem. Phys. 10,* 51.

Flory, P. J. (1977), *J. Chem. Phys. 66,* 5720.

Flory, P. J., Erman, B. (1982), *Macromolecules 15,* 800.

Folkes, M. J., Keller, A., Scalisi, F. P. (1973), *Colloid and Polymer Sci. 251,* 1.

Fukuda, M., Wilkes, G. L., Stein, R. S. (1971), *J. Polymer Sci. A2 9,* 1417.

Gee, G. (1946), *Trans. Faraday Soc. 42 B,* 33.

Gent, A. (1969), *Macromolecules 2,* 262.

Gent, A. N., Tobias, R. H. (1982), *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 20,* 2051.

Goodyear, C. (1844), U.S. Patent 3633.

Gough, J. (1805), *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester I,* 288.

Granick, S., Ferry, J. D. (1983), *Macromolecules 16,* 39.

Gumbrell, S. M., Mullins, L., Rivlin, R. S. (1953), *Trans. Faraday Soc. 49,* 1495.

Gurer, C., Tschoegl, N. W. (1985), *Macromolecules 18,* 687.

Guth, E., Mark, H. (1934), *Monatsh. Chem. 65,* 93.

Hancock, T. (1844), British Patent.

Huggins, M. L. (1942), *J. Amer. Chem. Soc. 64,* 1712.

Huggins, M. L. (1943), *J. Phys. Chem. 46,* 151.

Ishikawa, T., Nagai, K. (1969), *J. Polymer Sci. A2 7,* 1123.

James, H. M. (1947), *J. Chem. Phys. 17,* 651.

James, H. M., Guth, E. (1943), *J. Chem. Phys. 11,* 455.

James, H. M., Guth, E. (1947), *J. Chem. Phys. 17,* 669.

Jarry, J. P., Monnerie, L. (1978), *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 16,* 443.

Jarry, J. P., Monnerie, L. (1979), *Macromolecules 12,* 316.

Jarry, J. P., Monnerie, L. (1980), *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 18,* 1879.

Joule, J. P. (1859), *Phil. Trans. Roy. Soc. 149,* 91.

Karrer, E. (1933), *Protoplasma 18,* 475.

Katz, J. R. (1925), *Chem. Z. 49,* 353.

Keller, A., Odell, J. A. (1985), in: *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers:* Folkes, M. (Ed.). New York: Elsevier.

Kramer, O., Carpenter, R. L., Ty, V., Ferry, J. D. (1974), *Macromolecules 7,* 79.

Kuhn, W., Grün, F. (1942), *Kolloid Z. 101,* 248.

Lake, G. J., Thomas, A. G. (1967), *Proc. Roy. Soc. A300,* 108.

Legge, N. R., Holden, G., Schroeder, H. E. (1987), *Thermoplastic Elastomers – A Comprehensive Review.* Munich: Hanser Publishers.

Llorente, M. A., Mark, J. E. (1980), *Macromolecules 13,* 681.

Meyer, K. H., von Susich, G., Valko, E. (1932), *Kolloid Z. 59,* 208.

Mooney, M. (1940), *J. Appl. Phys. 11,* 582.

Ogden, R. W. (1972), *Proc. Roy. Soc. A326,* 565.

Pearson, D. S. (1977), *Macromolecules 10,* 696.

Phillips, P. J., Vatansever, N. (1987), *Macromolecules 20,* 2138.

Rivlin, R. S. (1948), *Phil. Trans. Roy. Soc. A241,* 379.

Roe, R. J., Krigbaum, W. R. (1964), *J. Appl. Phys. 35,* 2215.

Roth, F. L., Wood, L. A. (1944), *J. Appl. Phys. 15,* 749.

Saunders, D. M. (1956), *Trans. Faraday Soc. 52,* 1414, 1425.

Saunders, D. M. (1957), *Trans. Faraday Soc. 53,* 860.

Stevenson, J. C., Cooper, S. L. (1988), *Macromolecules 21,* 1309.

Thirion, P., Weil, T. (1983), *Polymer 25,* 609.

Thomson, W. (1857), *Quart. J. Appl. Math. 1,* 57.

Treloar, L. R. G. (1954), *Trans. Faraday Soc. 50,* 881.

Tsay, H. M., Ullman, R. (1988), *Macromolecules 21,* 2963.

Tschoegl, N. W., Gurer, C. (1985), *Macromolecules 18,* 680.

Ullman, R. (1979), *J. Chem. Phys. 71,* 436.

Ullman, R. (1982), *Macromolecules 15*, 1395.
Valanis, K. C., Landel, R. F. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 2197.
Warner, M., Edwards, S. F. (1978), *J. Phys. A. 11*, 1649.
Wood, L. A., Roth, F. L. (1944), *J. Appl. Phys. 15*, 781.

一般阅读资料

Treloar, L. R. G. (1975), *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford: Clarendon Press.

9 粘弹性与流变性

Masao Doi
Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
Nagoya University, Nagoya, Japan
(徐振森 译 施良和 校)

目录

符号与缩语表

符号	含义
$\mathbf{B}(t,t')$	Finger 应变张量
$\mathbf{E}(t,t')$	形变梯度张量
$f^{(\beta)}$	β 面上的物质作用于面下物质的力
$G(t)$	弛豫剪切模量
$G'(\omega),G''(\omega)$	储能模量与耗能模量
G_N	平台模量
G_0	瞬时弛豫模量
$H(\tau)$	松弛谱
$J(t)$	蠕变柔量
J_e	定常态柔量
k_B	玻尔兹曼常量
M	分子量
M_c	特征分子量
M_e	缠结点间分子量
M_L,M_S	长链分子量与短链分子量
M_X	交联点间链段的分子量
$N_1(\dot{\gamma})$	第一法向应力差
$Q^E_{\alpha\beta}$	应力与形变张量 E 之间的张量
R	气体常数
$\boldsymbol{R}_g$	分子质量中心

$S_{\alpha\beta}$	管段取向度参数
$\boldsymbol{T}$	力矩
T	温度
T_g	玻璃化转变温度
t	时间
$\mathbf{U}(t)$	表示坐标转动的正交张量
$\boldsymbol{u}(s,t)$	管轴切向单位矢量
$\boldsymbol{v}$	速度
W	弹性潜能
Z	一条分子链的缠结点数目 M/M_e
$\gamma(t)$	剪切应变
$\dot{\gamma}(t)$	剪切速率
ε	拉伸应变(Hencky 应变)
$\dot{\varepsilon}$	拉伸速率
ζ	Rouse 珠的摩擦常数
η	粘度
$\eta(\dot{\gamma})$	定常态粘度
η_0	零剪切粘度
$\eta_E(\dot{\varepsilon})$	拉伸粘度
$\eta^-(t,\dot{\gamma})$	剪切应力增长函数
$\eta^*(\omega),\eta'(\omega)$	复数粘度
θ	间隙角
$\boldsymbol{\kappa}$	速度梯度张量
$\kappa(t,P)$	t 时刻物质点 P 的速度梯度张量
λ	无量纲物质常数
ρ,ρ_s	温度为 T,T_s 时的密度
$\boldsymbol{\sigma}$	应力张量
σ_E	拉伸应力
$\sigma_{\alpha\beta}$	应力张量的 α,β 分量
τ	弛豫时间
τ_d	蠕动时间
τ_e	弛豫时间
τ_R	Rouse 弛豫时间
$\boldsymbol{\Omega}$	锥面的角速度
ω	角频率

• p. 393 •

9.1 引 言

这一章论述液态聚合物的力学性质。当塑料被加热或溶于溶剂中则变为液体。聚合物的液态一般称作聚合物液体，它具有独特的力学性质。

首先，聚合物液体具有弹性。这一特性可用口香糖演示。口香糖是一种液体，因为它不具有固定的宏观平衡形状而可以被模塑成任何一种形状。当缓慢变形时，口香糖可以像通常的流体一样流动并表现出粘性。另一方面，对于快速变形它的响应如同一种弹性材料。例如，当我们很快地将口香糖拉伸又很快地将它放开时它能回缩复原，如同记得原状。如此看来，口香糖同时具有粘性和弹性。这类材料被称作粘弹性材料。聚合物液体是一种典型的粘弹性材料。

其次，聚合物液体呈现非线性力学性质。例如，聚合物液体的粘度随剪切速率的增加而下降，这种现象称为剪切变稀。这是一种很显著的现象，粘度变化的范围达几个数量级。这种非线性还表现为几种奇特的现象。例如，当聚合物液体在同轴圆筒间隙内经受剪切时液体沿内筒向上爬。这种效应称作法向应力效应。

聚合物液体的复杂流动特性在许多实际情况中有重要意义。聚合物工业过程的许多工序都包含聚合物流动，例如注射模塑，纺丝，薄膜吹塑及表面涂层等可作为几种例证。在这些加工中了解聚合物的流动特性对于设计和控制工艺是必不可少的。聚合物独特的流动特性还在油漆、胶合剂及表面涂层等工业中得到利用。

研究材料的流动和变形的科学称为流变学，尽管这些问题在流体力学和弹性理论这两种完全确立的科学中已得到论述，但有许多材料不能用经典的连续介质力学来处理，聚合物材料即是典型的一例。由于它既有弹性又有粘性以致流体力学或弹性理论都不能处理它。流变学所研究的正是这类物质。由于聚合物液体具有工业重要性，它在流变学中获得了深入的研究。这类材料的许多不寻常的流动行为在流变学教科书中都有论述(Bird 等，1987；Barnes 等，1989)。

这一章是聚合物液体流变学引论。本章将着重论述(1)如何表征复杂流动特性，以及(2)它与分子结构的依赖关系。

9.2 线性粘弹性

9.2.1 线性粘弹性的意义

一种材料的流变性质用应力与应变之间的关系来表征。应力用来描述施于材料的力，而应变则是指该力所引起的形变。这种关系的完整描述是相当复杂的，我们将它放到后面的章节讨论。这一节我们的讨论从一种简单情况开始，称为线性粘弹性。

• p. 394 •

当应力值较低时线性叠加原理(其确切含义将在以后论述)适用于应力和应变之间的关系，这种情况称为线性。这时，粘弹性可以用单独一个材料函数来表征。

在许多实际应用中应力值并不足够小,以至线性粘弹性不能直接应用。但是由于下列原因线性粘弹性仍然有重要意义:

(1)很多实验工作是在线性情况下进行的,因为这时材料的表征较为容易。事实上有关分子结构与粘弹性之间关系的知识大都是通过研究线性粘弹性取得的。

(2)线性粘弹性可用来预言材料在非线性情况下的行为。已有许多经验关系可供从线性粘弹性预言非线性行为。

9.2.2 剪切流动

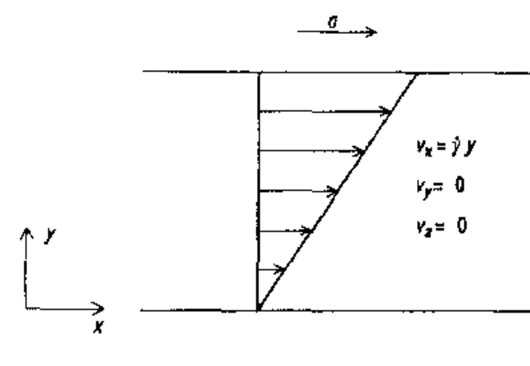


图 9-1 平行板间的剪切流动

表征线性粘弹性的材料函数可以从若干种不同类型的流动中获取,但最为常用的是剪切流动。因此我们将以剪切流动为例阐述线性粘弹性。

在剪切流动中材料填充在两块平行板之间,上板在移动中始终保持与下板平行。

如果材料是均匀的并且边缘的影响可以忽略,则物质点的速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)$ 与其位置 $\boldsymbol{r}$ 及时间 t 的关系由下式给出:

$$v_x = \dot{\gamma}(t) y; \quad v_y = v_z = 0 \tag{9-1}$$

常数

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \tag{9-2}$$

称为剪切速率

为了产生这样的流动必须给上板施加一个力。剪切应力 σ 即是上板单位面积受力的 x 分量。实际上 σ 是应力张量的 x-y 分量,应该写作 σ_{xy}。但在这两节我们仅讨论剪切应力,所以在此简写作 σ。

将 $\dot{\gamma}$ 从 t' 到 t 时刻积分得到

$$\gamma(t,t') = \int_{t'}^{t} \mathrm{d}t'' \dot{\gamma}(t'') \tag{9-3}$$

称为从 t' 至 t 时刻对材料施加的应变。

一般说来,若在某一参照框架,包括随流体元一起运动的框架,速度场可用式(9-1)加以描述,则这一流动称为剪切流动。因此,图 9-2 所示的流动也是剪切流动。

(1)同轴圆筒间的流动[见图 9-2(a)]。半径分别为 r_1 和 $r_2(r_1<r_2)$ 的两个圆筒作相对转动。如果圆筒之间的间隙(r_2-r_1)比 r_1 小得多则可以认为这种流动是剪切流动。若内筒以角速度 Ω 相对于外筒转动,则剪切速率由下式给出:

$$\dot{\gamma} = \frac{r_1 \Omega}{r_2 - r_1} \tag{9-4}$$

· p. 395 ·

剪切应力与施于内筒的力矩 T 有关

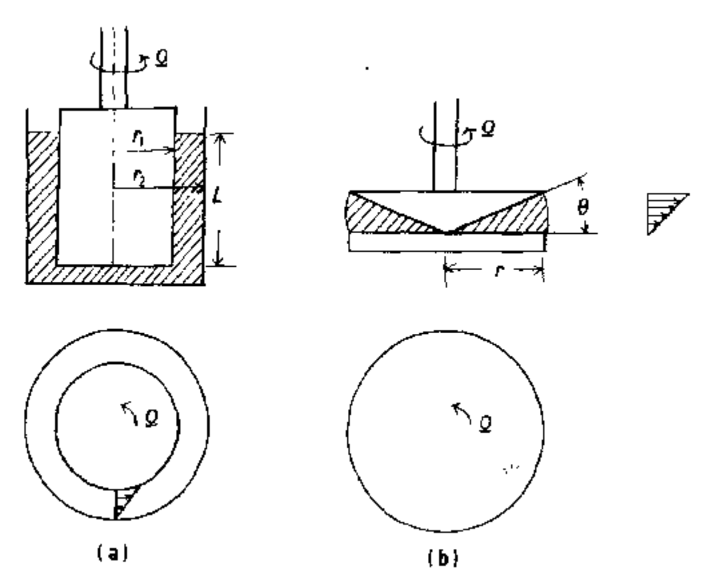


图 9-2　剪切流动两例。图示为侧视图和俯视图。
(a)同轴圆筒，(b)圆锥-平板

$$\sigma = \frac{T}{2\pi r_1^2 L} \tag{9-5}$$

式中 $2\pi r_1 L$ 是内筒浸入液体部分的侧面积。

(2)圆锥-平板之间的流动[见图 9-2(b)]。液体被置于静止的平板和转动的圆锥之间。流体各处的剪切速率为一常数并由下式给出，

$$\dot{\gamma} = \Omega/\theta \tag{9-6}$$

式中 Ω 是圆锥的角速度，θ 是锥-板之间的夹角。剪切应力与平板所受力矩 T 之间的关系见下式：

$$\sigma = \frac{3}{2\pi r^3} T \tag{9-7}$$

式中 r 是平板的半径。

9.2.3　应力弛豫

为了表征材料的粘弹性我们给它施加某种剪切流动，控制剪切速率 $\dot{\gamma}(t)$ 并测量剪切应力随时间的变化 $\sigma(t)$；或者，我们也可以控制剪切应力 $\sigma(t)$ 而测量剪切速率 $\dot{\gamma}(t)$。

有一种特别简单的实验称为应力弛豫。该实验的作法是，瞬时给材料施加一个剪切应变 γ_0 并保持剪切应变恒定不变，同时测量应力随时间的变化(见图 9-3)。

• p. 396 •

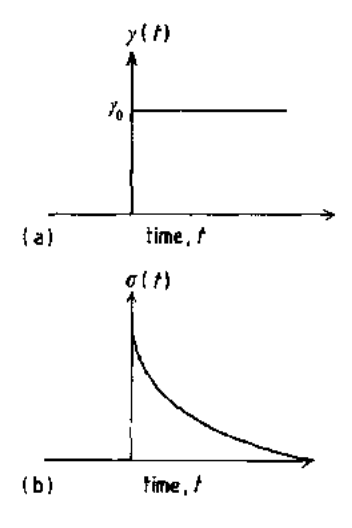


图 9-3　应力弛豫实验中的
(a)应变和(b)应力

如果所测定的材料是一种弹性材料，这一形变将产生一个与所施加的剪切应变 γ_0 成正比的剪切应力 σ，比值 $G = \sigma/\gamma_0$ 称为剪切模量。如果所测定的材料是粘弹性材料，则形变所引起的剪切应力随时间衰减。如果这种材料不具备固

有的形状，则应力将最终衰减至零，这样的材料称为粘弹性液体。聚合物熔体及溶液都属于这类液体。另一方面，凝胶或橡胶等一类材料应力最终衰减至一个非零的恒定值，这类材料称为粘弹性固体。我们在这一章只讨论粘弹性液体，并在第 7 章广泛讨论粘弹性固体。

当剪切应变 γ_0 很小，则剪切应力与 γ_0 成正比，如下式

$$\sigma(t) = G(t)\gamma_0 \tag{9-8}$$

$G(t)$称为弛豫剪切模量。

对于分子量分布较窄的聚合物熔体，$G(t)$可近似用下式表示

$$G(t) \approx G_0\exp(-t/\tau) \tag{9-9}$$

G_0 称为瞬时弛豫模量，τ 称为弛豫时间。一般说来，$G(t)$有许多弛豫时间并可表示为

$$G(t) = \sum_p G_p\exp(-t/\tau_p) \tag{9-10}$$

或

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\ln\tau H(\tau)\exp(-t/\tau) \tag{9-11}$$

式中的函数 $H(\tau)$称为弛豫时间谱。

9.2.4 玻尔兹曼叠加原理

我们现在来解释线性叠加原理，又称为玻尔兹曼叠加原理的含义。这一原理的陈述是：当应力值不大时，应变所产生的应力效果具有可加和性。让我们来考虑一种剪切流动，其剪切应变用下式表示：

$$\gamma(t) \equiv \gamma(t,0) = \int_0^t \mathrm{d}t'\dot{\gamma}(t') \tag{9-12}$$

假如当施于材料的剪切应变为 $\gamma_1(t)$引起的剪切应力为 $\sigma_1(t)$；而剪切应变 $\gamma_2(t)$引起的剪切应力为 $\sigma_2(t)$，玻尔兹曼原理指出，当剪切应变为 $\gamma_1(t)+\gamma_2(t)$所引起的剪切应力为 $\sigma_1(t)+\sigma_2(t)$。

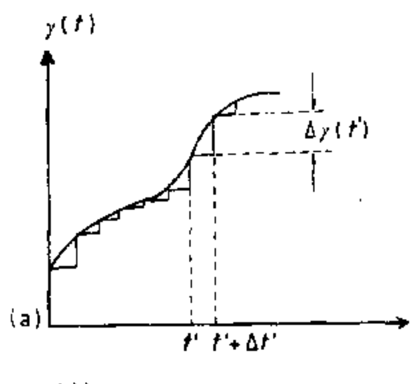
如果这个原理适用，那末任何一个应变历史 $\gamma(t)$所产生的应力都可以用弛豫模量 $G(t)$来表示。为了明白这一点首先应认识到任何一个随时间变化的应变都可以看作是一系列阶跃应变的加和（见图 9-4）。在 t' 和 $t'+\Delta t'$ 时刻之间施于材料的阶跃应变见下式

• p.397 •

$$\Delta\gamma(t') = \gamma(t'+\Delta t') - \gamma(t') = \dot{\gamma}(t')\Delta t' \tag{9-13}$$

如果单独施加这一应变它在以后的 t 时刻产生的剪切应力如下式

$$\Delta\sigma(t) = G(t-t')\Delta\gamma(t') \tag{9-14}$$



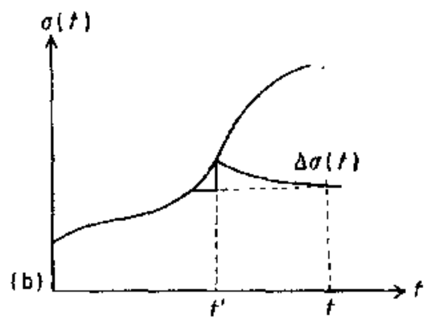


图 9-4 任意应变所产生的应力的计算方法

按照玻尔兹曼原理这些应变的效应具有可加和性。因此，在 t 时刻的应力是此前全部阶跃应变贡献之和，即

$$\sigma(t) = \sum_{t'} G(t - t')\Delta\gamma(t') \tag{9-15}$$

其连续极限形式为

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' G(t - t')\dot{\gamma}(t') \tag{9-16}$$

式(9-16)是线性粘弹性的基本方程。

9.2.5 线性粘弹性的表征参数和表征函数

按照方程(9-16)，各种应变历史所产生的应力都可以用 $G(t)$ 计算出来。所以，原则上表征线性粘弹性的全部参数和函数都可以用 $G(t)$ 表示。以下我们给出几个例证。

9.2.5.1 定常态剪切流动

使剪切速率保持恒定就可以得到定常态剪切流动。定常态粘度 η_0 是剪切应力与剪切速率之间的比值。当剪切速率 $\dot{\gamma}$ 恒定时式(9-16)给出

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' G(t - t') = \dot{\gamma}\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}t' G(t') \tag{9-17}$$

因此 η_0 由下式给出：

$$\eta_0 = \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}t' G(t') \tag{9-18}$$

9.2.5.2 振动实验

在这类实验中施于材料的是一个振动剪切应变，如下式：

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \tag{9-19}$$

如果材料是一种理想固体，则应力与应变成正比，如下式：

$$\sigma(t) = G\gamma(t) = G\gamma_0 \cos(\omega t) \tag{9-20}$$

另一方面，如果材料是牛顿流体，则应力与剪切速率成正比，如下式：

$$\sigma(t) = \eta\dot{\gamma}(t) = -\eta\gamma_0 \sin(\omega t) \tag{9-21}$$

如果是一种粘弹性材料，其行为介于固体与流体之间，如下式：

$$\sigma(t) = \gamma_0[G'(\omega)\cos(\omega t) - G''(\omega)\sin(\omega t)] \tag{9-22}$$

$G'(\omega)$和 $G''(\omega)$分别称为储能模量和耗能模量。常把它们合写为

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + \mathrm{i}G''(\omega) \tag{9-23}$$

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{\mathrm{i}\omega} = \eta'(\omega) + \mathrm{i}\eta''(\omega) \tag{9-24}$$

分别称为复数模量和复数粘度

从式(9-16)和(9-19)容易得到 $G'(\omega)$、$G''(\omega)$和 $G^*(\omega)$与 $G(t)$之间的如下关系：

$$G'(\omega) = \omega\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}t G(t)\sin(\omega t) \tag{9-25}$$

$$G''(\omega) = \omega\int_0^\infty dtG(t)\cos(\omega t) \tag{9-26}$$

$$G^*(\omega) = i\omega\int_0^\infty dtG(t)\exp(-i\omega t) \tag{9-27}$$

由式(9-18)和(9-26)η_0 亦可用 $G''(\omega)$或 $\eta'(\omega)$表示为

$$\eta_0 = \lim_{\omega\to 0}\frac{G''(\omega)}{\omega} = \lim_{\omega\to 0}\eta'(\omega) \tag{9-28}$$

· p. 398 ·

如果 $G(t)$服从式(9-9)，则 $G'(\omega)$，$G''(\omega)$和 $G^*(\omega)$由下式给出：

$$G'(\omega) = \frac{G_0\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2},$$
$$G''(\omega) = \frac{G_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{9-29}$$
$$G^*(\omega) = G_0\frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau},$$

当 $\omega\tau\gg 1$ 则有 $G^*(\omega)=G_0$。这意味着当快速形变时聚合物材料表现为弹性物质。另一方面，如果 $\omega\tau\ll 1$ 则 $G^*(\omega)\cong i\omega G_0\tau$。这说明当缓慢流动时聚合物材料表现为粘性液体，其粘度为 $\eta_0=G_0\tau$。

9.2.5.3 蠕变实验

蠕变实验如图 9-5 所示。这种实验是给处于平衡状态的样品施加一个恒定的剪切应力 σ_0 并测量剪切应变随时间的变化 $\gamma(t)$。在线性情况下剪切应变与 σ_0 成正比并可写作

$$\gamma(t) = \sigma_0 J(t) \tag{9-30}$$

函数 $J(t)$称为蠕变柔量。对于粘弹性液体，这类材料最终将以剪切速率 σ_0/η_0 流动，所以，当时间 t 足够长时 $J(t)$将趋于 t/η_0。

图 9-5 蠕变实验的(a)剪切应力和(b)剪切应变

从方程(9-16)容易证明

$$\int_0^t dt'G(t-t')\frac{dJ(t')}{dt'} = 1 \tag{9-31}$$

$J(t)$的渐近线在纵轴的截距给出定常态柔量 J_e

$$J_e = \lim_{t\to\infty}\left(J(t) - \frac{t}{\eta_0}\right) \tag{9-32}$$

根据式(9-16)可以证明(Bird 等，1987，p. 270)，J_e 与 $G(t)$的关系如下式：

$$J_e = \frac{\int_0^\infty dtG(t)t}{\left[\int_0^\infty dtG(t)\right]^2} \tag{9-33}$$

或者，根据式(9-25)和(9-26)

$$J_e = \lim_{\omega \to 0} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)^2} \tag{9-34}$$

另一种得到 J_e 的方法是当达到定常态剪切流动之后将剪切应力减至零(见图 9-5)。当应力在 t_1 时刻减至零，材料的弹性引起反向流动，而 J_e 与回复应变的关系如下式

$$J_e = \frac{1}{\sigma_0} \lim_{t \to \infty} [\gamma(t_1) - \gamma(t)] \tag{9-35}$$

• p. 399 •

9.3 聚合物液体粘弹性的特征

9.3.1 时间-温度叠加法则

聚合物材料的力学性质随温度急剧变化。例如，聚苯乙烯在低温时是玻璃状的固体。但当温度升高时它变软并最终成为流体。温度对流变行为的影响可以用一种很有用的经验关系来描述，这就是时间-温度叠加法则。

时间-温度叠加法则叙述如下：当温度颇高于玻璃化转变温度 T_g 时，改变温度的效果近似相当于改变时间尺度。例如，若 $G(t,T_s)$ 和 $G(t,T)$ 分别是在温度为 T_s 和 T 下测得的弛豫模量，根据时间-温度叠加法则它们之间的关系如下式：

$$G(t,T) = b_T G(t/a_T, T_s) \tag{9-36}$$

式中 a_T 和 b_T 是与时间无关的常数。从式(9-18)，(9-13)和(9-36)可得下式

$$a_T b_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_s)}, \quad b_T = \frac{J_e(T_s)}{J_e(T)} \tag{9-37}$$

a_T 和 b_T 由下列经验式给出：

$$a_T = \exp\left[-\frac{C_1(T - T_s)}{T - T_s + C_2}\right] \tag{9-38}$$

及

$$b_T = \frac{\rho T}{\rho_s T_s} \tag{9-39}$$

式中 ρ 和 ρ_s 分别是材料在温度为 T 和 T_s 下的密度，C_1 和 C_2 是常数。如果 T_s 取玻璃化转变温度 T_g 则 C_1 和 C_2 成为与材料无关的常数($C_1 \approx 17, C_2 \approx 52$)。文献中能查到若干 C_1，C_2 和 T_s 值(Ferry，1980)。

关于其它的粘弹性函数，时间-温度叠加法则给出下列关系式：

$$\begin{aligned} G'(\omega,T) &= b_T G'(\omega a_T, T_s); \\ G''(\omega,T) &= b_T G''(\omega a_T, T_s) \end{aligned} \tag{9-40}$$

及

$$J(t,T) = 1/b_T J(t/a_T, T_s) \tag{9-41}$$

压力的影响也服从类似的叠加法则

$$G(t,P) = b_P G(t/a_P, P_s) \tag{9-42}$$

这些叠加法则表明聚合物动力学仅仅为一个基本时间尺度所控制，温度和压力的改

变仅仅影响这一基本时间尺度。

9.3.2 弛豫模量的行为

文献给出的弛豫模量$G(t)$覆盖极宽的时间范围;通常约为10^{10}。如此宽的时间尺度上的数据是这样得到的:在不同温度下进行实验,然后根据时间-温度叠加法则合成一条主曲线。

图 9-6 是聚合物熔体弛豫模量示意图。弛豫模量的时间依赖性可大致分为四个区,它们是玻璃态区、转变区、橡胶态区和流动区。玻璃态区对应于低温下的行为。这时聚合物材料的模量相当高,大约为10^{10}Pa。弛豫模量在转变区里下降,然后在橡胶态区变平,这时聚合物液体如同软橡胶(聚合物熔体$G\approx10^5\sim10^6$Pa)。在流动区,相应于时间尺度大于最长的弛豫时间,这时聚合物材料表现为粘性流体。

一般说来,在较长时间尺度上的弛豫行为反映了较大长度尺度上的分子运动。

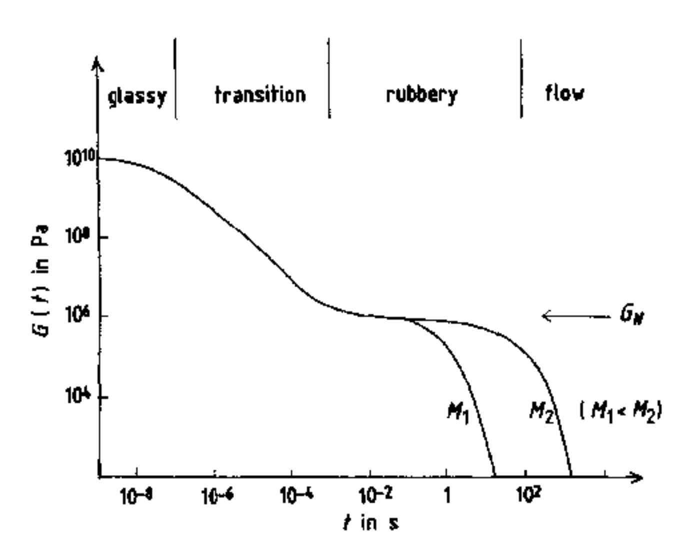


图 9-6 聚合物液体弛豫模量示意图

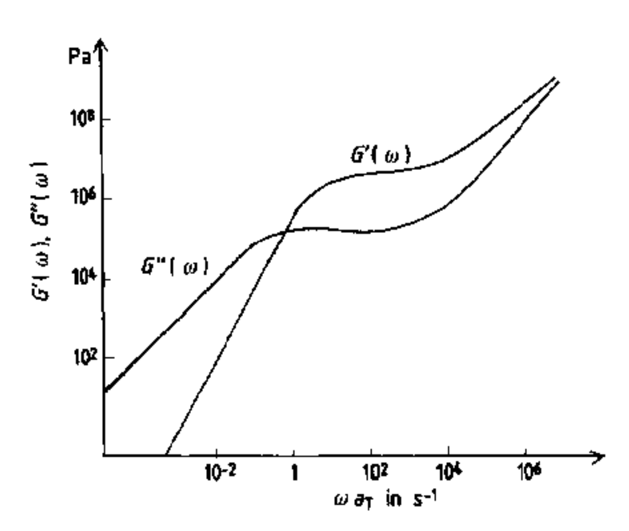


图 9-7 聚合物液体的储能模量和耗能模量示意图

在玻璃态和转变区的行为取决于聚合物的局部结构,如链节或短侧链的化学结构等。另一方面,橡胶态区和流动区的行为则取决于聚合物的总体特征,如分子量及分子量分布及长支链的结构。随着分子量的增加橡胶态区向更长的时间区域延伸;但是玻璃态和转变区保持不变。

图 9-7 所示是储能模量和耗能模量曲线。以上所述的各种特征亦可从此图中看到。流动区域对应于低频段,这时$G'(\omega)$和$G''(\omega)$在双对数坐标图上都有一直线段,且它们的斜率分别

是 2 和 1[见式(9-24)和(9-34)]

$$G'(\omega) = \eta_0^2 J_e \omega^2 \text{and} G''(\omega) = \eta_0 \omega \tag{9-43}$$

橡胶态区对应于 $G'(\omega)$的平台区;转变区对应于 $G'(\omega)$和 $G''(\omega)$在高频段上升的区域。

• p. 401 •

9.3.3 窄分子量分布的线型聚合物

对于窄分子量分布的线型聚合物熔体,在橡胶态区和流动区的弛豫模量可用一个指数曲线近似,如图 9-8 和 9-9 中 $G'(\omega)$和 $G''(\omega)$曲线所示。根据式(9-29),当 $\omega\tau\gg1$ 时 $G'(\omega)$变成一个常数,而 $G''(\omega)$在 $\omega\tau=1$ 处呈现一个峰值。这样的平台和峰在图 9-8 和 9-9 所示的聚苯乙烯实验数据中的确存在。$G'(\omega)$的平台区称为橡胶态平台。平台的高度 G_N 称为平台模量,它与分子量无关



$$G_N \propto M^0 \tag{9-44}$$

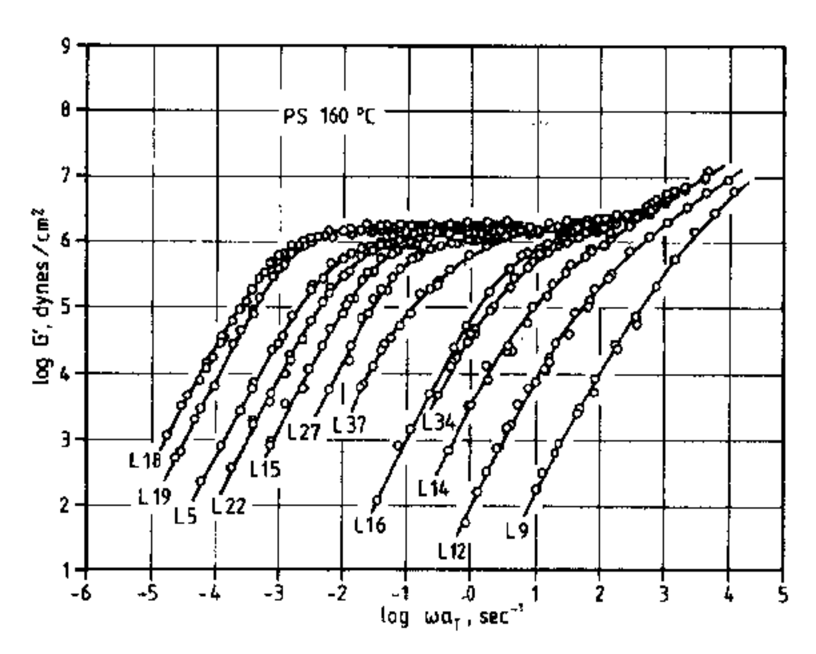


图 9-8 窄分子量分布聚苯乙烯的储能模量[取自 Onogi, S., Masuda, T., Kitagawa, K. (1970), Macromole cules3,109]

而弛豫时间则强烈依赖于分子量

$$\tau \propto M^{3.4} \tag{9-45}$$

平台模量 G_N 用来估算缠结点之间的分子量 M_e。如在第 8 章所述,橡胶的刚性模量与交联点间聚合物链段的分子量有关

$$M_x = \frac{\rho RT}{G} \tag{9-46}$$

式中 ρ 是聚合物的密度,R 是气体常数,T 是绝对温度。从橡胶态平台的高度同样可以定义一个分子量

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N} \tag{9-47}$$

它被认为可用来表征缠结点之间的间距。早期理论没有阐明缠结点的实在性,但是在现代

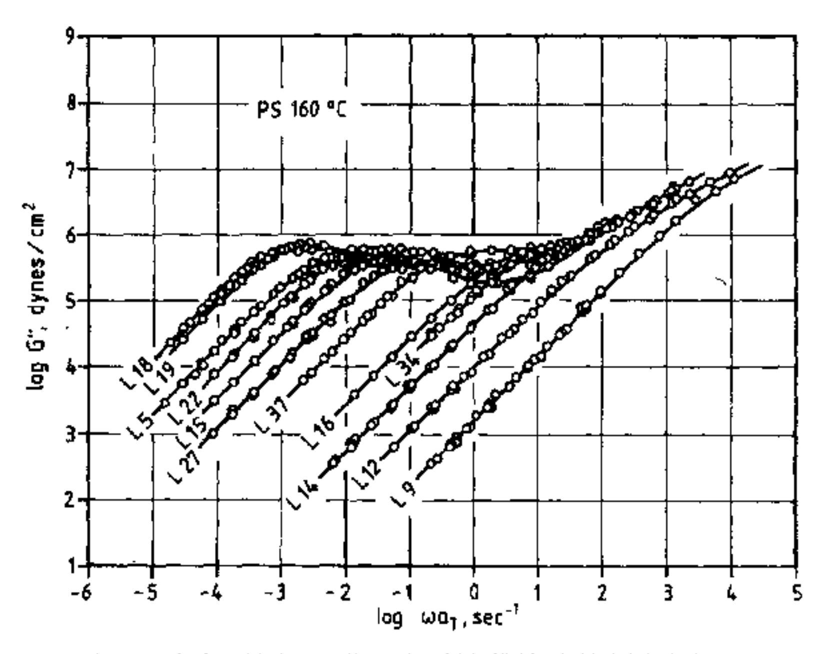


图 9-9　窄分子量分布聚苯乙烯的耗能模量(文献来源同图 9-8)

缠结理论(见 9.7 节)中发现 M_e 是一个重要的量。一些典型聚合物的 M_e 值列于表 9-1。

在 $G'(\omega)$ 平台区,定常态粘度依赖于分子量 M 如 $\eta_0 \propto M^{3.4}$ 关系式。随着分子量减小,

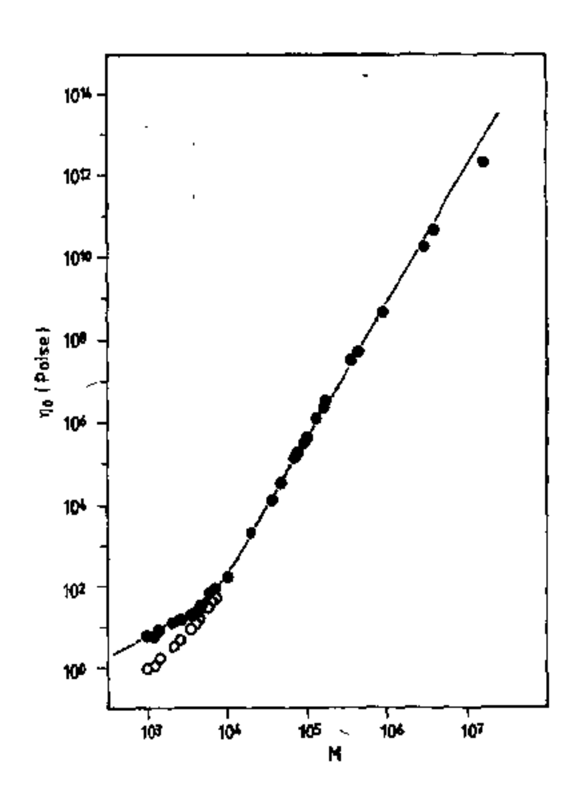


图 9-10　粘度的分子量依赖性、黑点是对链节作了链端效应校正之后的数据,圆圈是未作校正的数据

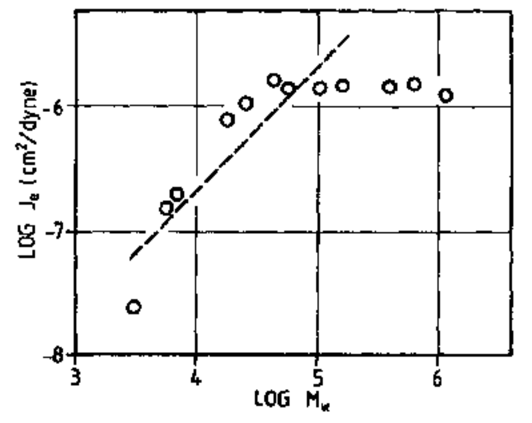


图 9-11　窄分子量分布聚苯乙烯定常态柔量的分子量依赖性

表 9-1　一些聚合物的特征分子量值

聚合物	M_e	M_c	M_c'
聚苯乙烯	19 500	35 000	130 000
聚 α 甲基苯乙烯	13 500	28 000	104 000
1,4 聚丁二烯	1 900	5 000	13 800
聚醋酸乙烯酯	12 000	24 500	86 000
聚二甲基硅氧烷	10 000	24 400	61 000
聚乙烯	1 300	3 800	12 000
1,4 聚异戊二烯	6 300	10 000	35 000
聚异丁烯	8 900	15 200	—

平台区消失，且 η_0 的分子量依赖关系也发生了变化(见图 9-10)。当考虑了链端对链节摩擦常数的影响之后，粘度与分子量成正比。因此，粘度的分子量依赖关系可以近似表示为

$$\eta_0 \propto \begin{cases} M & (M < M_c) \\ M^{3.4} & (M > M_c) \end{cases} \tag{9-48}$$

特征分子量 M_c 大约是 M_e 的二三倍。

· p. 403 ·

图 9-11 所示是定常态柔量的分子量依赖性，分子量依赖性的变化从 J_e 也能看到。当 $M<M_c'$，J_e 与 M 成正比；而当 $M>M_c'$ 时 J_e 变为与 M 无关。一些 M_c 和 M_c' 值列于表 9-1。

9.3.4 分子量分布及支化的影响

如果聚合物的分子量分布较宽或有长支链，则弛豫谱变宽并且不再有明显的平台。一个聚苯乙烯例证如图 9-12 所示。宽弛豫谱产生的一个结果是其定常态柔量比窄分布聚合物大得多。另一方面，众所周知，粘度服从经验式(9-48)，这个方程也适用于宽分子量分布的情况，这时式中的 M 应使用重均分子量 M_w。

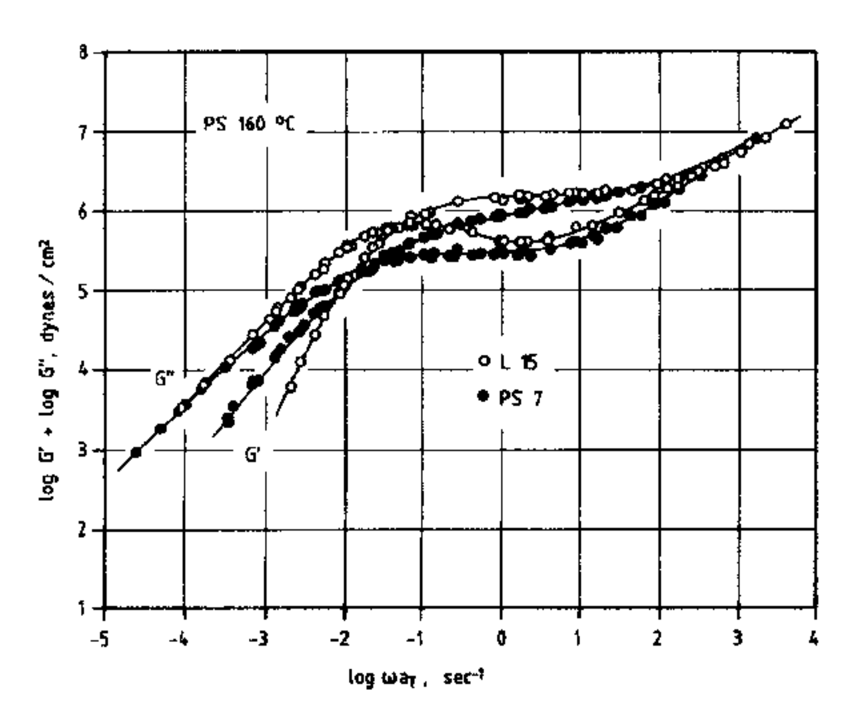


图 9-12　分子量分布不同的聚苯乙烯的 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$，窄分布(空心圆圈)和宽分布(实心圆圈)[引自 Masuda, T., Kitagawa, K., Inoue, T., Onogi, S. (1970), Macromolecules 3, 116]

支化对星形聚合物的影响也作过相当仔细的研究。星形聚合物由 f 个长度相同的支臂在中心节点相连构成。图 9-13 将这类聚合物的粘度与线型聚合物作了比较。在固定分子量的情况下粘度随支臂数目 f 的增加而减小，这是因为分子变得更紧凑。但是，在固定支臂数的情况下，随分子量的增加星形聚合物的粘度比线型聚合物增长更快，并在高分子量最终超过它。其它类型的支化聚合物也有这种趋势。这是因为在高分子量情况下支化聚合物的解缠结比线型聚合物慢得多。

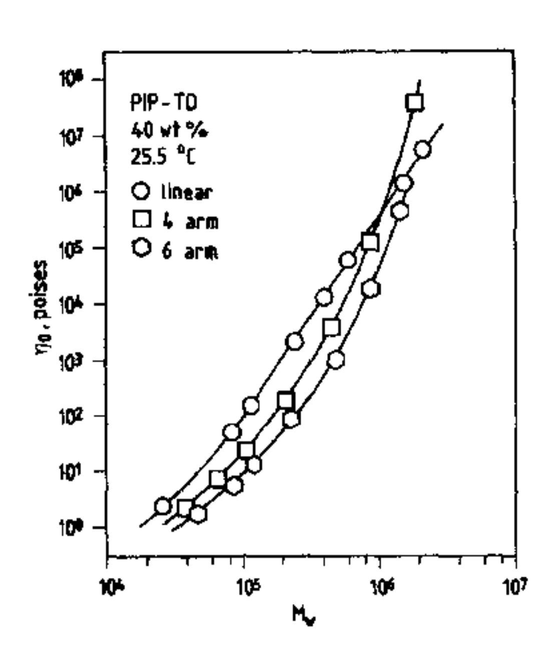


图 9-13 线型和星形聚异戊二烯溶于正十四烷的溶液粘度：圆圈：线型，方形：四支臂星形，六角：六支臂星形[引自 Masuda，T.，Onogi，S. (1973)，Annual Rep. Res. Inst. Chem. Fibers. 339]

9.4 非线性粘弹性

9.4.1 应力张量

我们的论述迄今一直局限在一种特定的情况，即在剪切形变中的线性粘弹性。我们现在要论述更为一般的情况，即一般形变中的非线性粘弹性。为此，有必要介绍应力张量。

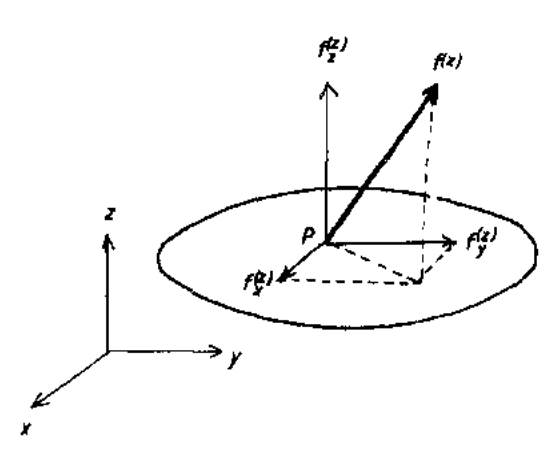


图 9-14 应力张量的定义。图示为 $\beta=z$ 的情况

应力张量用来描述材料内的作用力。材料内 P 点的应力张量的 α-β 分量定义如下(见图 9-14)。考虑过 P 点垂直于 β 轴的面积为 ΔS 的一个小平面。设 $\boldsymbol{f}^{(\beta)}$ 为材料内 ΔS 面以上的部分对以下部分的作用力。当 ΔS 很小时作用力与 ΔS 成正比。应力张量 $\sigma_{\alpha\beta}$ 定义为下列比值

$$\sigma_{\alpha\beta} = \lim_{\Delta S \to 0} \frac{f_\alpha^{(\beta)}}{\Delta S} \tag{9-49}$$

若无电场或磁场，则应力张量是对称的

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha} \tag{9-50}$$

并且，由于可以认为聚合物液体是不可压缩的，应力张量可写作如下形式：

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(d)} - p\delta_{\alpha\beta} \tag{9-51}$$

式中 p 是取决于外部条件(如外部压力)的任意函数。因此,对于对角线上的分量 σ_{xx}、σ_{yy},σ_{zz}流变实验仅需表征它们之间的差值,即 $\sigma_{xx}-\sigma_{yy}$, $\sigma_{yy}-\sigma_{zz}$。

· p. 405 ·

9.4.2 连续介质力学基本原理

一种材料的流变性质用本构方程来描述。本构方程将材料内各物质单元的应力张量与材料过去的形变历史相关联。有两个基本原则是本构方程必须服从的:

(1) 局部作用原理:一个物质单元的应力张量仅取决于该单元过去的历史而与邻近的物质元的状态无关。

让我们考虑一个物质元 P 的应力张量。设 $\boldsymbol{r}(t,P)$是 P 在 t 时刻的位置矢量,它取决于材料的流场 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{r}(t,P)=\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}(t,P),t) \tag{9-52}$$

由于局部作用原则,物质元 P 的应力张量取决于 P 单元所经受的形变。局部作用原则指出物质元 P 的形变是用 P 点的速度梯度张量的历史来描述的

$$\varkappa_{\alpha\beta}(t',P)=\left.\frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta}\right|_{\text{at point }P,\ \text{time }t'} \tag{9-53}$$

并且与速度场的各高阶导数无关。

给出了 $t'<t$ 的 $\boldsymbol{\varkappa}(t',P)$的全部过去值,则应力张量 $\boldsymbol{\sigma}(t,P)$就被唯一地确定。所以,本构方程一般形式是 $\boldsymbol{\sigma}(t,P)$作为 $t'<t$ 情况下的 $\boldsymbol{\varkappa}(t',P)$的函数,可写作

$$\boldsymbol{\sigma}(t)=\underset{t'<t}{\Phi}[\boldsymbol{\varkappa}(t')] \tag{9-54}$$

式中我们假定应力和速度梯度指的是同一物质元的,而没有标出与 P 有关这一点。

(2) 无参照框架依赖性原则:本构方程必须与物质元的绝对运动无关。任何一个附加的刚体运动(平移和转动)都不影响材料的力学响应。本构方程与物质元的平移无关这一点已包含在式(9-54)中,因为 σ 与 v 无关。无刚性转动依赖性原则对于本构方程的形式产生了一定的限制。假定材料绕物质元 P 发生了转动,这一转动改变了连结 P 和相邻物质元的矢量 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$,如下式:

$$\mathrm{d}\boldsymbol{r}'=\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathbf{U} \tag{9-55}$$

式中 $\mathbf{U}$ 是一个正交张量,它满足下式:

$$\mathbf{U}^T(t')\mathbf{U}(t')=1 \tag{9-56}$$

速度梯度张量则变为

$$\boldsymbol{\varkappa}'(t')=\mathbf{U}^T(t')\boldsymbol{\varkappa}(t')\mathbf{U}(t')+\mathbf{U}^T(t')\dot{\mathbf{U}}(t') \tag{9-57}$$

无参照框架依赖性原则说明转动材料中的应力张量 $\boldsymbol{\sigma}'(t)$必等于 $\sigma(t)$的几何转动,即

$$\boldsymbol{\sigma}'(t)=\mathbf{U}^t(t)\boldsymbol{\sigma}(t)\mathbf{U}(t) \tag{9-58}$$

因此,对于任一正交张量 $\mathbf{U}(t)$,本构方程必须满足

$$\begin{aligned}&\Phi[\mathbf{U}^T(t')\boldsymbol{\varkappa}(t')\mathbf{U}(t')+\mathbf{U}^T(t')\dot{\mathbf{U}}(t')\\&\quad=\mathbf{U}^T(t)\Phi[\boldsymbol{\varkappa}(t')]\mathbf{U}(t)\end{aligned} \tag{9-59}$$

· p. 406 ·

根据无参照框架依赖性原则我们可以选择任何一种参照框架来研究本构方程。又根

据局部作用原则我们可以无视速度梯度的空间依赖性。因此，不失一般性，我们可假定流场由下式给出：

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{\kappa}(t)\boldsymbol{r} \tag{9-60}$$

在这种情况下，每一个物质点依照下式运动：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}(t)}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{\kappa}(t)\boldsymbol{r}(t) \tag{9-61}$$

因为这是一个 $\boldsymbol{r}(t)$的线性方程，通解可写作

$$\boldsymbol{r}(t)=\mathbf{E}(t,t')\boldsymbol{r}(t') \tag{9-62}$$

式中 $\mathbf{E}(t,t')$是下列方程的一个解：

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{E}(t,t')=\boldsymbol{\kappa}(t)\mathbf{E}(t,t') \tag{9-63}$$

所取的初始条件为

$$\mathbf{E}(t',t')=\mathbf{1} \tag{9-64}$$

张量 $\mathbf{E}(t,t')$称为形变梯度张量。

材料的形变可以用速度梯度张量或形变梯度张量表示。本构方程(9-59)可以写作

$$\boldsymbol{\sigma}(t)=\underset{t'<t}{\tilde{\Phi}}[\mathbf{E}(t,t')] \tag{9-65}$$

9.4.3 流变测量流动中的非线性粘弹性

我们现在简要介绍一下聚合物液体在简单流动中的特征非线性粘弹性参数。有两种流动经常被用来表征流变性质。

9.4.3.1 剪切流动

剪切流动如图 9-1 所示。这种流动相对于 xy 平面有对称性。所以有一些分量 $\sigma_{xz}=\sigma_{zx}$ 和 $\sigma_{yz}=\sigma_{zy}$总是等于零。因此，有三个应力分量需要表征，它们是 $\sigma_{xy}=\sigma_{yx}$，$N_1=\sigma_{xx}-\sigma_{yy}$和 $N_2=\sigma_{yy}-\sigma_{zz}$。$N_1$ 和 N_2 分别称为第一法向应力差和第二法向应力差。

在定常态剪切流动中剪切应力和法向应力差仅与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 有关。由于这种流动具有对称性剪切应力是 $\dot{\gamma}$ 的奇函数，而法向应力差是 $\dot{\gamma}$ 的偶函数。因此，对于小 $\dot{\gamma}$，这些函数表现为

$$\sigma_{xy}(\dot{\gamma})\propto\dot{\gamma} \text{ 和 } N_1,N_2\propto\dot{\gamma}^2 \tag{9-66}$$

剪切应力与剪切速率之比

$$\eta(\dot{\gamma})\equiv\frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}} \tag{9-67}$$

称为定常态粘度，而下列两个比值：

$$\Psi_1=\frac{N_1}{\dot{\gamma}^2},\quad \Psi_2=\frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} \tag{9-68}$$

分别称为第一和第二法向应力系数。

• p. 407 •

图 9-15 中实线所示是一例剪切应力 $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$和第一法向应力差 $N_1(\dot{\gamma})$。值得注意的是，法向应力差的值是相当大的，在高剪切速率下它比剪切应力大得多。在图 9-15 中还画

出了 $2G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ 以供比较。在图的左部 $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$ 和 $G''(\omega)$ 这两条曲线相重合。这是因为对于小 $\dot{\gamma}$ 和 ω 它们分别与 $\eta_0\dot{\gamma}$ 和 $\eta_0\omega$ 成正比。$N_1(\dot{\gamma})$ 和 $2G'(\omega)$ 这两条曲线在图的左部也相吻合。这种一致性并非偶然。根据缓化运动展开(Bird 等,1987,p. 329)可以证明,对于任何一种各向同性材料

$$\lim_{\dot{\gamma}\to 0} N_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^{-2} = 2\lim_{\omega\to 0} G'(\omega)\omega^{-2} \tag{9-69}$$

或

$$\Psi_1(0) = 2J_e\eta_0^2 \tag{9-70}$$

可以看出,这些曲线在大约相同的 $\dot{\gamma}$ 和 ω 下开始偏离直线,这表明非线性和粘弹性在同一特征时间变得重要起来。这是一个表现了线性粘弹性和非线性粘弹性之间相互关系的例证。

线性和非线性粘弹性之间的相互关系可由下列经验公式更加清楚地表现出来:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \tag{9-71}$$

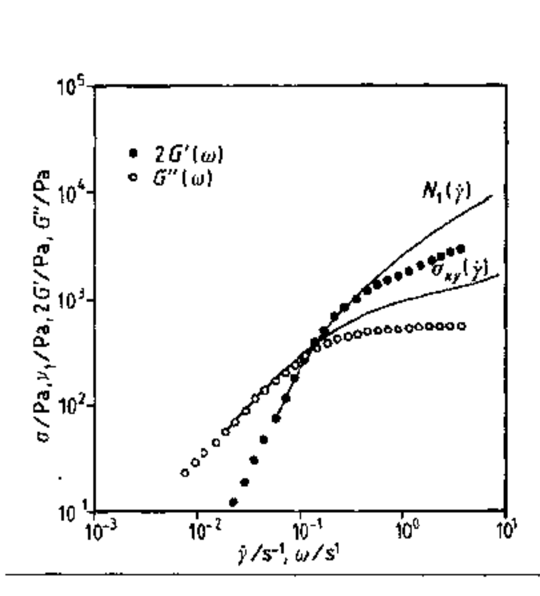


图 9-15 异戊二烯在定常态剪切流动中的剪切应力 $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$ 和第一法向应力差 $N_1(\dot{\gamma})$ 与 $G'(\omega)$ 和 $2G''(\omega)$ 的比较[引自 Takahashi, M., Masuda, T., Onogi, S(1977), Rheol, Soc. Jpn. 5,72]

图 9-16 10%聚苯乙烯溶于 Kaneclor 的定常态粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ 和第一法向应力差系数 $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 对剪切速率作图。$J_e(\dot{\gamma})$ 定义为 $\Psi_1(\dot{\gamma})/2\eta(\dot{\gamma})^2$[数据取自 Takahashi, M., Masuda, T., Onogi, S. (1977), Rheol. Soc. Jpn. 5,72]

这一关系式称为 Cox-Mertz 法则。Cox-Mertz 法则的一个例证见图 9-16。图中实线是 $|\eta^*(\omega)|$,圆圈表示 $\eta(\dot{\gamma})$。在这个例子中 Cox-Mertz 法则相符得很好。虽然缺乏理论根据,但已知 Cox-Mertz 法则适用于许多聚合物液体。

第二法向应力差是负值并且它的量值比第一法向应力差小(通常比第一法向应力差小 10%至 30%)。

图 9-17 所示是剪切速率恒为 $\dot{\gamma}$ 的剪切流动开始之后的剪切应力增长。$\eta^+(t,\dot{\gamma})$ 由下式定义

$$\eta^{+}(t,\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{xy}(t,\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \tag{9-72}$$

可以看出，当 $\dot{\gamma}$ 值较大时剪切应力在达到定常态值之前要经过一个最大值，这种现象称为应力过冲。有时也能发现第一法向应力差在高剪切速率下出现过冲。

9.4.3.2　*单轴拉伸流动*

单轴拉伸流动的速度场由下式给出：

$$v_x = -\frac{1}{2}\dot{\varepsilon};\ v_y = -\frac{1}{2}\dot{\varepsilon}y;\ v_z = \dot{\varepsilon}z \tag{9-73}$$

式中，$\dot{\varepsilon}$ 称为拉伸速率。当一个圆柱状样品在 z 方向上被拉伸时能得到这样的流动。由于对称性，$\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$，并且应力张量的各个非对角线性分量 σ_{xy}，σ_{yz} 等都为零。因此，仅有一个应力分量需要表征，即

$$\sigma_E = \sigma_{zz} - \sigma_{yy}$$

它称为拉伸应力。

当 $\dot{\varepsilon}$ 恒定，σ_E 趋于一个定常态值。下列比值：

$$\eta_E(\dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_E(\dot{\varepsilon})}{\dot{\varepsilon}} \tag{9-74}$$

称为拉伸粘度。根据对称性可以证明对于任一各向同性材料

$$\lim_{\dot{\varepsilon}\to 0}\eta_E(\dot{\varepsilon}) = 3\lim_{\dot{\gamma}\to 0}\eta(\dot{\gamma}) \tag{9-75}$$

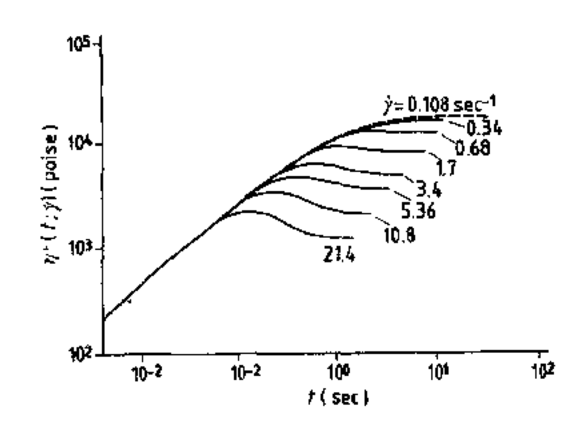


图 9-17　聚丁二烯在几种剪切速率下的剪切应力增长函数 $\eta^{+}(t,\dot{\gamma})=\sigma_{xy}(t,\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$[引自 Menezes, E. V., Graessley, W. W. (1982), J. Polym. Sci. Phys. 20, 1817]

图 9-18　近似单分布的聚苯乙烯的剪切粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ 对 $\dot{\gamma}$ 作图及拉伸粘度 $\eta_E(\dot{\varepsilon})$ 对 $\dot{\varepsilon}$ 作图[引自 Takahashi, M., Masuda, T., Onogi, S. (1984), Polymer Preprints, Japan, 33, 871]

图 9-18 中所示是定常态拉伸粘度和定常态剪切粘度。随着拉伸比的增加 $\eta_E(\dot{\varepsilon})$ 稍有增加然后下降。而其它一些聚合物有时难以达到定常态拉伸流动，因为这些材料在达到定常态之前已经断裂。

9.4.4　本构方程

本构方程是材料流变性质的一个数学模型。由于非线性粘弹性是一种复杂现象。用

一个简单的数学方程来描述一种材料性质的全貌是非常困难的。已提出的本构方程是多种多样的，但是没有一个是完美的。若追求过高的精确性则需要许多参数及一组复杂的方程，这就使得这个模型难于应用。因此，应该使用哪种类型的本构方程的问题取决于应用的目的以及待分析的流动的类型（见近期文献：Tanner，1985；Crochet 等，1984；Tucker 等，1989）。

• p.409 •

在此我们将阐述几种在文献中常见的本构方程。聚合物液体本构方程的详细论述见 Bird 等（1986）和 Larson（1988）的书。

9.4.4.1　二阶流体

牛顿流体的本构方程是

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = \eta\dot{\gamma}_{\alpha\beta}(t) - P\delta_{\alpha\beta} \tag{9-76}$$

式中

$$\dot{\gamma}_{\alpha\beta} = (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) \tag{9-77}$$

是应变速率张量。式（9-76）没有说明粘度的剪切速率依赖性。将剪切速率依赖性考虑在内的一个显而易见的方法是加上应变速率张量的高阶项。根据参照框架不变性原则可以证明这样的扩展应取下列形式：

$$\sigma_{\alpha\beta} = b_1\dot{\gamma}_{\alpha\beta} + b_2\frac{\delta\dot{\gamma}_{\alpha\beta}}{\delta t} + b_3\dot{\gamma}_{\alpha\mu}\dot{\gamma}_{\beta\mu} \tag{9-78}$$

式中 b_1，b_2 和 b_3 是材料常数。对于任一张量 $A_{\alpha\beta}$ 运算符 $\delta/\delta t$ 定义为

$$\frac{\delta A_{\alpha\beta}}{\delta t} = \frac{\partial A_{\alpha\beta}}{\partial t} + v_\mu\frac{\partial A_{\alpha\beta}}{\partial x_\mu} - \kappa_{\alpha\mu}A_{\mu\beta} - \kappa_{\beta\mu}A_{\mu\alpha} \tag{9-79}$$

这一模型称为二阶流体模型。对于剪切流动 b_1，b_2 和 b_3 这三个系数与第一和第二法向应力差的关系如下式：

$$b_1 = \eta_0;\ b_2 = -\frac{1}{2}\Psi_1(0);\ b_3 = \Psi_2(0) \tag{9-80}$$

二阶流体模型是对非线性效应的最低阶的修正，并且只要加速度和速度梯度不大，它严格适用于任何流体。但是这个模型不能描述粘弹性效应。

9.4.4.2　随体麦克斯韦模型

包括了粘弹性效应的最简单的模型是随体麦克斯韦模型，它的本构方程是

$$\boldsymbol{\sigma} + \tau\frac{\delta\boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \eta\dot{\gamma} \tag{9-81}$$

它给出的粘弹性弛豫模量 $G(t)$ 是

$$G(t) = \frac{\eta}{\tau}\exp(-t/\tau) \tag{9-82}$$

弛豫时间分布可由下式包含：

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_k \boldsymbol{\sigma}_k \tag{9-83}$$

式中各 $\boldsymbol{\sigma}_k$ 服从式（9-81），并取 τ_k 和 η_k 为材料常数。

随体麦克斯韦模型预言，定常态剪切流动中的第一法向应力差为正值。但是这个模型

未能预言剪切变稀行为，用它计算的定常态剪切粘度与剪切速率无关。

9.4.4.3 积分型随体麦克斯韦模型

用形变梯度张量 $\mathbf{E}(t,t')$ 可以将随体麦克斯韦模型的微分方程转变为积分形式。式(9-81)的解写作

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \frac{\eta}{\tau^2} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \mathbf{B}(t,t') \tag{9-84}$$

式中

$$\mathbf{B}(t,t') = \mathbf{E}(t,t') \cdot \mathbf{E}(t,t')^{\mathrm{T}} \tag{9-85}$$

• p. 410 •

称为 Finger 应变张量。对于有弛豫谱的体系积分形式成为

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \left[\frac{\partial}{\partial t'} G(t-t')\right] \mathbf{B}(t,t') \tag{9-86}$$

这个本构方程仍有与原麦克斯韦模型同样的局限，即它未能表现剪切变稀现象。

9.4.4.4 非线性随体麦克斯韦模型

若 τ 和 η 是 $\dot{\gamma}$ 或 σ 的函数就可以包含剪切变稀现象。一个众所周知的例子是随体麦克斯韦模型与二阶流体模型的结合

$$\boldsymbol{\sigma}_{(t)} + \tau \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \eta \left(\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \tau' \frac{\delta \dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\delta t} \right) \tag{9-87}$$

式中 τ' 是具有时间量纲的材料常数。这个模型称为 Oldroyd 流体 B。

另一个模型是由 Gieskus 提出的，如下式：

$$\left(\boldsymbol{\delta} + \frac{\lambda\tau}{\eta} \boldsymbol{\sigma} \right) \sigma + \tau \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\delta t} = \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{9-88}$$

式中 λ 是一个无量纲材料常数。

这些模型可以描述许多特征现象，如剪切变稀、法向应力效应及粘弹性，但定量描述需要引入弛豫谱，如同随体麦克斯韦模型。

9.4.4.5 单积分本构方程

一种将式(9-86)普遍化的简单方法是假定式(9-86)的核依赖于 $\mathbf{B}(t,t')$

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \left[\frac{\partial}{\partial t'} G(t-t')\right] \boldsymbol{\Phi}[\mathbf{B}(t,t')] \tag{9-89}$$

式中的张量 $\boldsymbol{\Phi}(\mathbf{B})$ 是 $\mathbf{B}$ 的某种非线性函数。常常进一步假定这个函数是从势函数 W 导出的。W 是 $\mathbf{B}$ 的一个标量函数，这个标量函数通常用张量 $\mathbf{B}$ 的两个不变量表示

$$I_1 = \mathrm{Tr}(\mathbf{B}(t,t'));$$

$$I_2 = \mathrm{Tr}(\mathbf{B}^{-1}(t,t')) \tag{9-90}$$

这样，Φ 写作

$$\boldsymbol{\Phi}(\mathbf{B}) = \frac{\partial W}{\partial I_1}\mathbf{B} - \frac{\partial W}{\partial I_2}\mathbf{B}^{-1} \tag{9-91}$$

式(9-89)和(9-91)这种单积分方程的形式通常称为因子化的BKZ模型。若函数$W(I_1,I_2)$选取得当则BKZ模型可以描述聚合物流体相当复杂的流变行为。势函数W的一些范例如下：

$$W \propto \log\left[1+\frac{1}{5}(I_1-3)\right] \text{ 或 } W \propto \mathrm{Tr}(\mathbf{B}^a) \tag{9-92}$$

式中a是0～1之间的一个常数。

9.5 分子理论 I:Rouse模型

9.5.1 高分子在浓体系中的运动

我们现在从分子观点讨论流变性质。在聚合物熔体或浓溶液中，高分子相互缠结如图9-19所示。在平衡态聚合物中的高分子构象是相当无规的，即质量中心的位置和聚合物分子链段的方向在实质上都没有相关性。

· p. 411 ·

这种体系的粘弹性的分子成因可解释如下：考虑应力弛豫实验，当样品被拉伸时高分子被拉伸并产生了弹性力试图使它回复原来的形状。回复力的分子成因与橡胶弹性的相同，即来自构象熵的减小。对于橡胶，只要样品处于拉伸状态高分子就无法回复到平衡态构象。这是因为分子链之间是交联的。但对于聚合物熔体说来，甚至在样品外形保持不变的情况下高分子仍能回复到平衡态构象，这是因为液体中的高分子能够自由扩散。

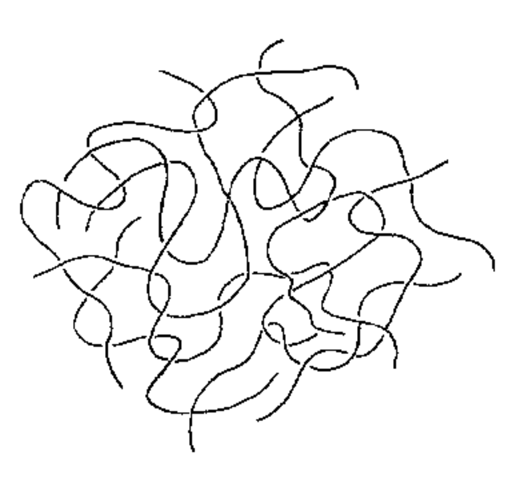


图9-19 浓体系中的聚合物

为阐明这一过程我们需要一个高分子链的动态模型。有两种分子动力学模型，它们是Rouse模型和管式模型。Rouse模型描述的是未缠结高分子的运动或缠结高分子在短时间的运动。另一方面，管式模型描述的是强烈缠结的高分子的缓慢运动。这些模型适用于一般高分子动力学，并且，举例来说，可以用来计算扩散常数。

9.5.2 Rouse模型的基本方程

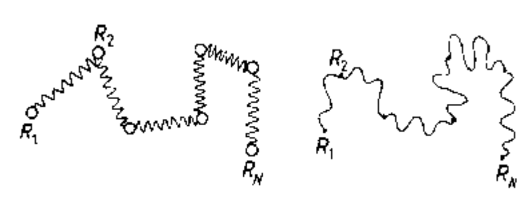


图9-20 Rouse模型(左)和一个高分子链(右)

Rouse模型用一串由弹簧相连结的小珠来表示高分子(见图9-20)。

这个模型依据的想法是，假如我们将分子主链的原子分成N-1组，每一组包含主链上N_s个相邻的原子，每一组称作一个亚分子。设$\boldsymbol{R}_i(i=1,2,\cdots N)$为亚分子边界处的主链原子的位置矢量。如果$N_s$取值较大则在平

衡状态下亚分子的始末端矢量为高斯分布

$$\Psi_{eq}(\{\boldsymbol{R}_i\}) \propto \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_i(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_{i-1})^2\right] \tag{9-93}$$

这个分布与珠-簧模型的玻尔兹曼分布 $\exp(-U/k_BT)$ 等值，其中的势能由下式给出：

$$U=\frac{3}{2b^2}k_BT\sum_i(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_{i-1})^2 \tag{9-94}$$

因此，珠-簧模型精确表示高分子的平衡态构象。

为了阐述珠-簧体系的动力学，我们假定每个小珠在通过周围的高分子而运动时都受到一个阻力，这个阻力用 Stokes 定律给出。让我们考虑一个宏观流动

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{\kappa}(t)\boldsymbol{r} \tag{9-95}$$

• p. 412 •

这样，阻力正比于链段速度 $\dot{\boldsymbol{R}}_i$ 与链段所在处的平均速度 $\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{R}_i$ 之差。因此，运动方程是

$$m\ddot{\boldsymbol{R}}_i=-\zeta(\dot{\boldsymbol{R}}_i-\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{R}_i)-\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{R}_i}+\boldsymbol{f}_i \tag{9-96}$$

式中 ζ 是小珠的摩擦常数。最右边一项代表由于热运动而产生的无规力。f_i 的时间相关函数根据涨落耗散理论(见 Doi 和 Edwards，1986，第 3 章)为

$$\langle \boldsymbol{f}_i(t)\boldsymbol{f}_j(t')\rangle=2\zeta Ik_BT\delta_{ij}\delta(t-t') \tag{9-97}$$

通常在与流变性质有关的时间尺度上，惯性项与摩擦项相比是很小的，可以忽略。因此，从式(9-94)和(9-96)我们有

$$\begin{aligned}\dot{\boldsymbol{R}}_i&=-\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{R}_i}+\frac{1}{\zeta}\boldsymbol{f}_i+\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{R}_i\\&=\frac{1}{\tau_s}(\boldsymbol{R}_{i+1}+\boldsymbol{R}_{i-1}-2\boldsymbol{R}_i)+\frac{1}{\zeta}\boldsymbol{f}_i+\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{R}_i\end{aligned} \tag{9-98}$$

式中

$$\tau_s=\frac{\zeta b^2}{3k_BT} \tag{9-99}$$

它相当于亚分子的特征弛豫时间。

对于在末端的小珠，运动方程稍有不同：当 $i=1$ 时方程变为

$$\dot{\boldsymbol{R}}_1=-\frac{1}{\tau_s}(\boldsymbol{R}_2-\boldsymbol{R}_1)+\frac{1}{\zeta}\boldsymbol{f}_1+\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{R}_1 \tag{9-100}$$

这个方程可以认为是当 $\boldsymbol{R}_0$ 由下式定义时式(9-98)的一个特定情况

$$\boldsymbol{R}_0\equiv\boldsymbol{R}_1 \tag{9-101}$$

与此类似，若 $\boldsymbol{R}_{N+1}$ 用下式定义则 $\boldsymbol{R}_N$ 的方程也可从式(9-98)得到

$$\boldsymbol{R}_{N+1}=\boldsymbol{R}_N \tag{9-102}$$

方程(9-98)至(9-102)是 Rouse 模型的基本方程式。

从历史上讲，Rouse 模型最初是针对聚合物稀溶液提出来的。但发现这个模型并不适用于稀溶液，因为它忽略了流体力学相互作用。另一方面，发现当分子量小于缠结分子量 M_e 时这个模型适用于聚合物熔体或浓溶液。为何这个模型能相当好地适用于聚合物熔体这一点不甚明了，但很多实验结果都与 Rouse 模型相符。

为了便于计算而使用连续形式的 Rouse 模型。它是这样得到的，即考虑 i 为范围从零

至 N 的连续变量并使用下列从离散模型到连续模型的转换法则：

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{R}_i(t) \rightarrow \boldsymbol{R}(i,t) \\ &\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_{i-1} \rightarrow \frac{\partial \boldsymbol{R}}{\partial i}; \\ &\boldsymbol{R}_{i+1} + \boldsymbol{R}_{i-1} - 2\boldsymbol{R}_i = \frac{\partial^2 \boldsymbol{R}}{\partial i^2} \end{aligned} \tag{9-103}$$

连续 Rouse 模型的运动方程是

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{R}(i,t) = \frac{1}{\tau_s}\frac{\partial^2 \boldsymbol{R}}{\partial i^2} + \frac{1}{\zeta}f(i,t) + \boldsymbol{\kappa R}(i,t) \tag{9-104}$$

式中，无规力的时间相关函数如下式

$$\langle f(i,t)f(j,t)\rangle = 2\zeta k_B T I\delta(i-j)\delta(t-t') \tag{9-105}$$

微分方程(9-104)的边界条件是从式(9-101)和(9-102)得到的

$$\frac{\partial \boldsymbol{R}}{\partial i} = 0 \quad \text{at} \quad i = 0 \text{ and } i = N \tag{9-106}$$

• p. 413 •

9.5.3 简正坐标

Rouse 模型给出的是一个 $\boldsymbol{R}(i,t)$的线性方程。处理这种系统的标准方法是使用简正坐标，每个坐标都能独立运动。处理这个问题的简正坐标由下式给出：

$$\boldsymbol{X}_p = \frac{1}{N}\int_0^N \mathrm{d}i\cos\left(\frac{p\pi i}{N}\right)\boldsymbol{R}(i,t) \quad (p = 0,1,2\cdots) \tag{9-107}$$

从式(9-104)进而得到

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{X}_p = \frac{1}{\zeta_p}(-k_p\boldsymbol{X}_p + f_p) + \boldsymbol{\kappa X}_p \quad (\text{for } p = 1,2\cdots) \tag{9-108}$$

式中

$$\zeta_0 = N\zeta \text{ and } \zeta_p = 2N\zeta \text{ for } p = 1,2\cdots$$

及

$$k_p = \frac{6\pi^2 k_B T}{Nb^2}p^2 \quad (p = 0,1,2\cdots) \tag{9-109}$$

f_p 是若干随机变量，它们满足下式

$$\begin{aligned} &\langle f_{p\alpha}\rangle = 0 \quad p = 0,1,2\cdots; \\ &\langle f_{p\alpha}(t)f_{q\beta}(t')\rangle = 2\delta_{\alpha\beta}\delta_{pq}\zeta_p k_B T\delta(t-t') \end{aligned} \tag{9-110}$$

根据式(9-108)$\boldsymbol{X}_p$ 的特征弛豫时间是 $\zeta_p/k_p=\tau_R/p^2$，式中

$$\tau_R = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \tag{9-111}$$

τ_R 相当于 Rouse 模型的最长弛豫时间，并称为 Rouse 弛豫时间。因为 N 正比于分子量 M，式(9-111)表明

$$\tau_R \propto M^2 \tag{9-112}$$

9.5.4 平衡状态下的自扩散运动和链段运动

在平衡态，聚合物分子由于热运动而在附近移动，速度用由下式定义的自扩散常数表

征：

$$D_G = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t}\langle(\boldsymbol{R}_G(t) - \boldsymbol{R}_G(0))^2\rangle \tag{9-113}$$

式中 $\boldsymbol{R}_G(t)$是分子的质量中心。

对于 Rouse 链，$\boldsymbol{R}_G(t)$由下式给出：

$$R_G(t) = \frac{1}{N}\int_0^N \mathrm{d}iR(i,t) = X_0 \tag{9-114}$$

由式(9-108)

$$\boldsymbol{R}_G(t) - \boldsymbol{R}_G(0) = \int_0^t \mathrm{d}t' f_0(t') \tag{9-115}$$

将它代入式(9-96)并使用式(9-110)，我们得到

$$\langle(\boldsymbol{R}_G(t) - \boldsymbol{R}_G(0))^2\rangle = \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t_2 \langle f_0(t_1)\cdot f_0(t_2)\rangle = \frac{6k_BT}{N\zeta}t \tag{9-116}$$

将此式与式(9-113)比较，我们得到

$$D_G = \frac{k_BT}{N\zeta} \tag{9-117}$$

因此，自扩散常数与分子量的倒数成正比

$$D_G \propto M^{-1} \tag{9-118}$$

虽然质量中心的运动服从简单的扩散定律，但 Rouse 小珠的运动不遵循这一定律。可以证明，Rouse 小珠的均方位移由下式给出(见 de Gennes, 1979)

$$\overline{\langle(\boldsymbol{R}(i,t) - \boldsymbol{R}(i,0))^2\rangle} = \begin{cases} 6D_Gt & t \gg \tau_R \\ b^2\left(\dfrac{t}{\tau_s}\right)^{1/2} & t \ll \tau_R \end{cases} \tag{9-119}$$

值得注意，在短时间尺度均方位移随 $t^{1/2}$增加。

9.5.5 应力张量的分子表达式

我们现在来论述 Rouse 模型的粘弹性。为此，首先要知道应力张量的分子表达式。它的得到如下所述：

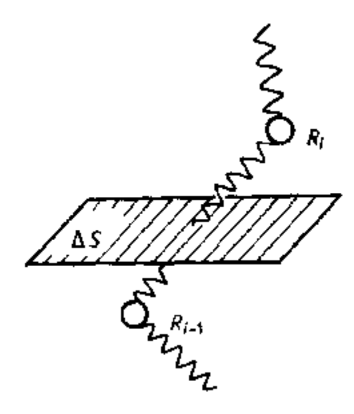


图 9-21 Rouse 模型的应力张量的分子来源

如在 9.4.1 节中已解释过的，应力张量的 $\sigma_{\alpha\beta}$分量表示作用到垂直于 β 轴的平面上的力的 α 分量。在聚合物材料中力有两种来源：第一种是分子势能(例如范德瓦尔斯势能)，它作用于邻近原子团之间；另一种是连结主链原子的化学键。来自分子势能的应力本质上与一般液体的情况是相同的，且对于粘弹性无关紧要。因此，我们将考虑来自主链原子间作用力的应力。

现在，若有一条分子链在 i 链段通过一个平面，则上平面施于下平面的力为(见图 9-21)

$$\boldsymbol{F}(i,t) = \frac{3k_BT}{b^2}(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_{i-1}) = \frac{3k_BT}{b^2}\frac{\partial \boldsymbol{R}(i,t)}{\partial i} \tag{9-120}$$

如果单位体积内有 ν 条分子链，则任一分子链的 i 链段通过该平面的概率为

$$\nu\Delta S(R_{i\beta}-R_{i-1\beta})=\nu\Delta S\ \partial R_{\beta}/\partial i,$$

式中 Δs 是平面的面积。因此，应力张量如下式：

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}&=\nu\int_0^N \mathrm{d}i\langle F_{\alpha}(i,t)\ \frac{\partial R_{\beta}(i,t)}{\partial i}\rangle-P\delta_{\alpha\beta}\\&=\nu\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{b^2}\int_0^N \mathrm{d}i\langle\frac{\partial R_{\alpha}}{\partial i}\frac{\partial R_{\beta}}{\partial i}\rangle-P\delta_{\alpha\beta}\end{aligned}\tag{9-121}$$

各向同性项表示分子势能的贡献。

若用简正坐标表示，应力张量写作

$$\sigma_{\alpha\beta}(t)=\nu\sum_{p=1}^{\infty}k_p\langle X_{p\alpha}(t)X_{p\beta}(t)\rangle-P\delta_{\alpha\beta}\tag{9-122}$$

9.5.6 Rouse 模型的本构方程

有了应力张量的分子表达式我们可以得到 Rouse 模型的本构方程。首先，从式(9-108)我们可以证明(见 Doi 和 Edwards，1986，p. 112)

$$\langle f_{p\alpha}(t)X_{p\beta}(t)\rangle=k_{\mathrm{B}}T\delta_{\alpha\beta}\tag{9-123}$$

由这一关系式及式(9-108)我们可以得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle X_{p\alpha}(t)X_{p\beta}(t)\rangle=&\left\langle\left(-\frac{k_p}{\zeta_p}X_{p\alpha}(t)+\frac{1}{\zeta_p}f_{p\alpha}(t)+\kappa_{\alpha\mu}(t)X_{p\mu}(t)\right)X_{p\beta}(t)\right\rangle\\&\cdot\left\langle X_{p\alpha}(t)\left(-\frac{k_p}{\zeta_p}X_{p\beta}(t)+\frac{1}{\zeta_p}f_{p\beta}(t)+\kappa_{\beta\mu}(t)X_{p\mu}(t)\right)\right\rangle\\=&-\frac{1}{\tau_p}\langle X_{p\alpha}(t)X_{p\beta}(t)\rangle+\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\zeta_p}\delta_{\alpha\beta}\\&+\kappa_{\alpha\mu}\langle X_{p\mu}(t)X_{p\beta}(t)\rangle\\&+\kappa_{\beta\mu}\langle X_{p\alpha}(t)X_{p\mu}(t)\rangle\end{aligned}\tag{9-124}$$

式中

$$\tau_p=\frac{\zeta_p}{2k_p}=\frac{\tau_{\mathrm{R}}}{2p^2}\tag{9-125}$$

可以发现，式(9-124)与随体麦克斯韦模型相似。事实上若我们定义

$$\sigma_{p\alpha\beta}=\nu k_p\left(\langle X_{p\alpha}(t)X_{p\beta}(t)\rangle-\frac{k_{\mathrm{B}}T}{k_p}\delta_{\alpha\beta}\right)\tag{9-126}$$

· p. 415 ·

我们可以将式(9-124)改写成随体麦克斯韦模型的形式

$$\sigma_{p\alpha\beta}+\tau_p(\dot{\sigma}_{p\alpha\beta}-\kappa_{\alpha\mu}\sigma_{p\mu\beta}-\kappa_{\beta\mu}\sigma_{p\alpha\mu})=\nu k_{\mathrm{B}}T(\kappa_{\alpha\beta}+\kappa_{\beta\alpha})\tag{9-127}$$

或

$$\boldsymbol{\sigma}_p+\tau_p\frac{\delta}{\delta t}\boldsymbol{\sigma}_p=\nu k_{\mathrm{B}}T\tau_p\dot{\boldsymbol{\gamma}}\tag{9-128}$$

总的应力写作

$$\boldsymbol{\sigma}=\sum_{p=1}^{\infty}\boldsymbol{\sigma}_p\tag{9-129}$$

举例来说，让我们考虑剪切流动中的线性粘弹性。从上列本构方程我们得到弛豫模量为

$$G(t) = \nu k_B T \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{\tau_p}\right) \tag{9-130}$$

因子 $\nu k_B T$ 可以改写为 $\rho RT/M$（ρ 是单位体积的聚合物重量）。所以，弛豫模量写作

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{2p^2}{\tau_{R'}} t\right) \tag{9-131}$$

粘度和定常态柔量可用式(9-18)和(9-33)计算。结果是

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12} \frac{\rho RT}{M} \tau_R;\ J_e = \frac{2M}{5\rho RT} \tag{9-132}$$

由于 Rouse 弛豫时间 τ_R 与 M^2 成正比，式(9-132)表明

$$\eta_0 \propto M;\ J_e \propto M \tag{9-133}$$

这与实验关系式(9-48)当 $M<M_c$ 或 $M<M_c'$ 的情况相符（见图 9-10 和 9-11）。

当 $t \ll \tau_R$ 式(9-131)中的求和可以用对 p 的积分来替代。因此，

$$\begin{aligned} G(t) &\approx \nu k_B T \int_0^{\infty} \mathrm{d}p \exp\left(-\frac{2p^2}{\tau_R} t\right) \\ &\approx \nu N k_B T \left(\frac{\tau_s}{t}\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{9-134}$$

复数模量可以从 $G(t)$ 的傅里叶变换得到。特别是当 $\omega\tau_R \gg 1$，$G^*(\omega)$ 由下式给出

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &\approx \nu N k_B T \int_0^{\infty} \mathrm{d}t e^{i\omega t} \left(\frac{\tau_s}{t}\right)^{1/2} \\ &\approx \nu N k_B T (\omega\tau_s)^{1/2}(1+i) \end{aligned} \tag{9-135}$$

因此，在高频 $G'(\omega)=G''(\omega)$，并且随 $\omega^{1/2}$ 增加。这些特征可以在图 9-8 和图 9-9 的高频段看到。

9.6 分子理论 Ⅱ：管式模型

9.6.1 高度缠结体系中的分子链运动特征

管式模型的基本思想如下(de Gennes，1979；Doi 和 Edwards，1986)：考虑处于强烈缠结体系中的高分子的运动[见图 9-22(a)]。如果分子试图在垂直于自身轮廓线的方向上

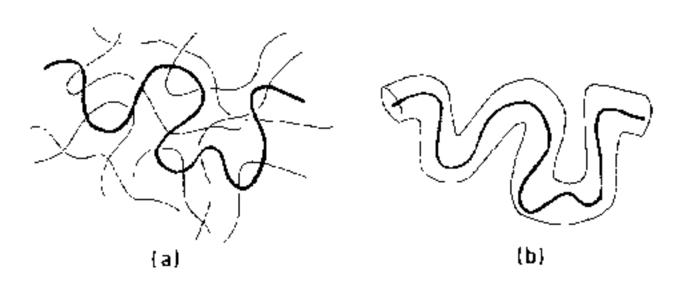


图 9-22 缠结分子链体系(a)和管式模型(b)

运动，这将引起它周围许多分子链的大范围运动并将遇到很大的阻力。另一方面，若分子链试图沿自身轮廓运动则遇到的阻力要小得多。因此，从动力学上讲可以认为分子链被约束在一根管子里[图 9-22(b)]。这个管子象征其它高分子形成的平均势场并对管子内的高分子形成约束。

· p.416 ·

这个模型的简单形式假定管子是固定在材料中的，高分子在垂直于管子方向的运动受到管壁的限制，但可以自由地沿管子运动。这种情况可以用处于管子内的 Rouse 链来代表(图 9-23)。

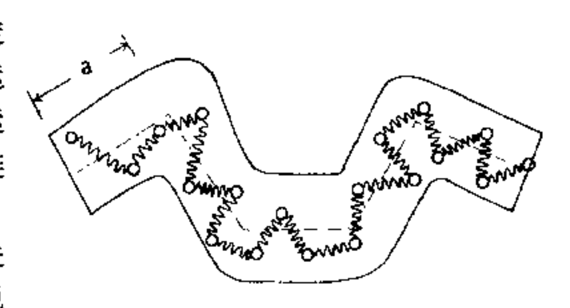


图 9-23　管子中的 Rouse 链

在平衡态管子取无规构象。管子的相关长度与管子直径在同一数量级。为了详细说明这一模型常常假定管子的中心轴线是由长度均为 a 的直线段(称为管子分段)无规取向相连而成。

在这个模型中引入的新参数仅有一个，这就是长度 a，它表征的是周围高分子的缠结效应。其它参数与 Rouse 模型的相同，即 N，b 和 ζ，管式模型的各量均可用这些参数表示。例如，考虑轮廓线长度为 L 的管轴。在平衡态管轴是由长度为 a 的分段无规相连。因为有 $Z=L/a$ 个管子分段，管轴的均方末端距等于 $2a^2$，这必与分子链的均方末端距相等，因面

$$Z = N\frac{b^2}{a^2} = \frac{N}{N_e} \quad \text{and} \quad L = Za \tag{9-136}$$

式中我们引入了

$$N_e = \frac{a^2}{b^2} \tag{9-137}$$

以后我们将证明 N_e 相当于缠结分子量 M_e。

上述模型与时间-温度叠加法则相一致。在 a，N，b 和 ζ 这些参数中只有 ζ 被认为与温度或压力密切有关。若假定其它参数与温度无关则时间-温度法则可以从这个模型的量纲分析导出。

9.6.2　蠕动和脉动

从图 9-23 所示的模型我们认识到存在三种特征的运动类型。

· p.417 ·

(1)横向脉动　在很短时间尺度 Rouse 小珠能够在附近自由运动而不会受到管壁的限制。这种情况保持正确的条件是 Rouse 小珠的均方位移小于 a，或从式(9-119)

$$b^2\left(\frac{t}{\tau_s}\right)^{1/2} < a^2 \quad 或 \quad t < \tau_e \tag{9-138}$$

式中

$$\tau_e \approx \tau_s\left(\frac{a}{b}\right)^4 \approx \tau_s N_e^2 \tag{9-139}$$

这个时间表征的是 Rouse 小珠在长度尺度 a 的脉动。

(2)纵向起伏　在大于 τ_e 的时间尺度高分子在垂直于管子轴线方向的运动受阻，但

沿管子的运动是自由的。沿管子的运动可以用沿管子的简正坐标来研究。对应于 $p>0$ 的 X_p 的模式表现的是沿管子的链段密度的起伏。这一纵向起伏的特征时间是 Rouse 驰豫时间

$$\tau_R \approx N^2 \tau_s \tag{9-140}$$

由于纵向起伏，高分子沿管子的轮廓长度在 L 上下起伏，这种起伏的量值用下式估算（见 Doi 和 Edwards，1986，p. 206）

$$\overline{\Delta L} \approx N^{1/2} b \approx \frac{L}{Z^{1/2}} \tag{9-141}$$

因此，对于很长的分子链相对起伏 $\overline{\Delta L}/L$ 变得很小，因而可以认为管子的轮廓长度是固定不变的。

(3)蠕动　在长于 τ_R 的时间尺度仅有相应于 $p=0$ 的运动模式才能发生，因而可以认为 Rouse 链以下式给出的扩散系数沿管子运动

$$D_c = \frac{k_B T}{N\zeta} \tag{9-142}$$

随着分子链沿管子运动它的一端爬出了管子，这时管子在这一端随机沿某一方向形成了一个新的部分，它的管子分段长度为 a。当管子在一端形成了一个新的分段则在另一端的一个管子分段内就不再有高分子链段，这样的管子分段不再对分子链构成约束，可以认为它已被毁灭。因此，高分子的一维扩散是通过管子的形成和毁灭来实现的（见图 9-24）。这个模型是 de Gennes 首先想到的，他称这种运动为蠕动。

· p. 418 ·

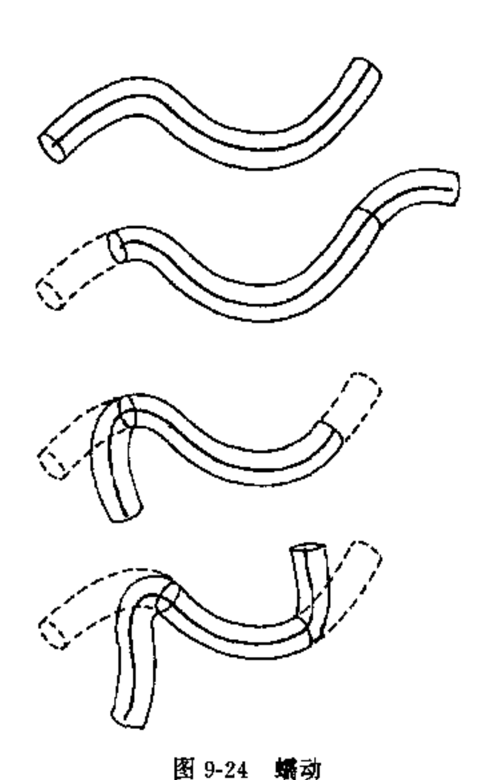


图 9-24　蠕动

蠕动的特征时间可以从分子链摆脱某一管子所需的时间，或分子链沿管子移动距离为 L 所需的时间来估算，即

$$\tau_d \approx \frac{L^2}{D_c} \tag{9-143}$$

它称为蠕动时间。用式(9-136)和(9-142)，上式可以写作

$$\tau_d \approx Z N^2 \tau_s \tag{9-144}$$

请注意这些特征时间之比为

$$\tau_e : \tau_R : \tau_d = 1 : Z^2 : Z^3 \tag{9-145}$$

因此，对于 $Z \gg 1$，即很长的分子链不同运动模式的时间尺度是极不相同的。

9.6.3　蠕动模型

若忽略了脉动模式的运动，蠕动模型的分析就变得简单。在这种情况下高分子被认为具有固定的轮廓长度 L 并以扩散系数 D_c 仅沿自身移动。

蠕动的运动方程是这样求得的，设 $r(s,t)$ 表示高分子在轮廓长度的 s 处 $(0<s<L)$ 在 t 时刻的位置。考虑分子链在 Δt 时间间隔内沿自身移动了一段距离 Δs。显然，Δs 随机取正值或负值，其平均值和均方值如下式：

$$\langle \Delta s \rangle = 0;\ \langle \Delta s^2 \rangle = 2D_c \Delta t \tag{9-146}$$

由于分子链沿自身运动，$r(s,t)$ 的时间演化如下式：

$$r(s,t+\Delta t) = r(s+\Delta s,t) \tag{9-147}$$

对于链端则需要特别的考虑，如果 $\Delta s>0$ 则在 $S=L$ 处的链段爬出了管子并随机沿任一方向行走。因此

$$r(L,t+\Delta t) = r(L,t) + v(t) \tag{9-148}$$

式中 $v(t)$ 是一个无规矢量，它的平均值和均方值如下式：

$$\langle v \rangle = 0;\ \langle v^2(t) \rangle = a\Delta s \tag{9-149}$$

与此类似，如果 $\Delta s<0$ 则 $r(0,t)$ 变为

$$r(0,t+\Delta t) = r(0,t) - v(t) \tag{9-150}$$

式(9-147)～(9-150)描述了蠕动。

9.6.4 自扩散常数

作为运动方程的一个应用，让我们考虑质量中心的均方位移

$$r_G(t) = \frac{1}{L}\int_0^L \mathrm{d}s\, r(s,t) \tag{9-151}$$

从式(9-147)我们有

$$r_G(t+\Delta t) - r_G(t) = \frac{1}{L}(r(L,t) - r(0,t))\Delta s \tag{9-152}$$

式中我们忽略了具有 v/L 量级的各项。取式(9-152)平方的平均值并应用 Δs 与 $r(s,t)$ 无关这一事实，我们有

$$\langle (r_G(t+\Delta t) - r_G(t))^2 \rangle = \frac{1}{L^2}\langle (r(L,t) - r(0,t))^2 \rangle \langle \Delta s^2 \rangle \tag{9-153}$$

第一个平均值 $\langle (r(L,t)-r(0,t))^2 \rangle$ 等于 Nb^2，而第二个平均值由式(9-146)给出。因此

$$\langle (r_G(t+\Delta t) - r_G(t))^2 \rangle = \frac{Nb^2}{L^2} 2D_c \Delta t \tag{9-154}$$

因此，聚合物的自扩散常数[见式(9-113)]如下：

$$D_G = \frac{Nb^2}{3L^2} D_c = \frac{N_e k_B T}{2N^2 \zeta} \tag{9-155}$$

· p. 419 ·

根据式(9-155) D_G 与 M^{-2} 成正比。单分布聚苯乙烯熔体的自扩散常数如图 9-25 所示。其结果可表达为

$$D_G \propto \begin{cases} M^{-1} & 当\quad M < M_c \\ M^{-2} & 当\quad M > M^c \end{cases} \tag{9-156}$$

这与式(9-118)和(9-155)是相符的。

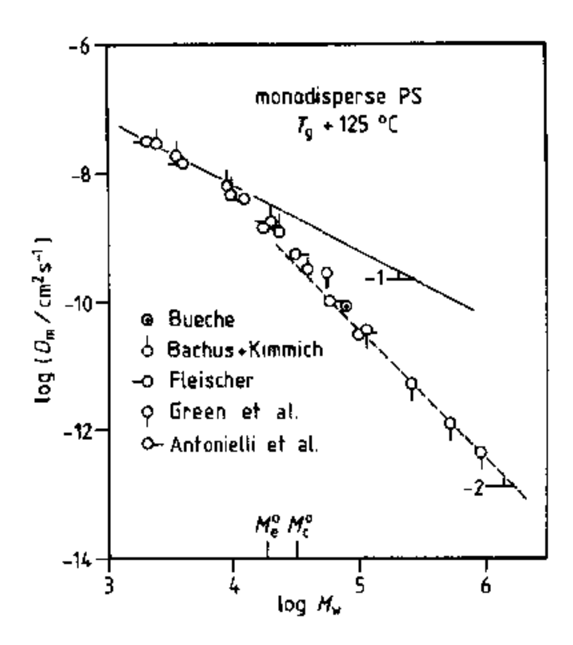


图 9-25　线型聚苯乙烯的自扩散常数[引自 Watanabe, H., Kotaka, T. (1987), Macromolecules, 20, 530]

9.6.5　应力弛豫

现在我们用蠕动模型来阐述粘弹性。首先我们必须知道应力张量的表达式。若假定分子链沿管子被均匀拉伸则应力张量表达式由式(9-121)得到。根据这些假定 Rouse 链段 i 位于 $S=L(i/N)$处，因而 $\partial \boldsymbol{R}/\partial i$ 由下式计算：

$$\frac{\partial \boldsymbol{R}(i,t)}{\partial i}=\frac{L}{N}\boldsymbol{u}(s,t) \qquad (9\text{-}157)$$

式中 $\boldsymbol{u}(s,t)$是沿管轴方向的单位矢量，即

$$\boldsymbol{u}(s,t)=\frac{\partial \boldsymbol{r}(s,t)}{\partial s} \qquad (9\text{-}158)$$

将它代入式(9-121)我们得到

$$\sigma_{\alpha\beta}=\nu\frac{3k_BT}{Nb^2}L\int_0^L \mathrm{d}sS_{\alpha\beta}(s,t)-P\delta_{\alpha\beta} \qquad (9\text{-}159)$$

式中

$$S_{\alpha\beta}(s,t)=\langle \boldsymbol{u}_\alpha(s,t)\boldsymbol{u}_\beta(s,t)-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\rangle \qquad (9\text{-}160)$$

让我们来考虑应力弛豫实验。假定在 $t=0$ 时刻给一个处于平衡态的体系施加一个阶跃形变。设 $\mathbf{E}$ 是形变梯度。在此形变下管子中心轴线的形状变形为

$$\boldsymbol{r}\rightarrow\boldsymbol{r}'=\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{r} \qquad (9\text{-}161)$$

但是由于高分子的轮廓长度发生了弛豫，分子链只占据轮廓长度为 L 的管子的中心部位(见图 9-26)。

$S_{\alpha\beta}$的初始值可以从几何考虑来计算。若一个管子分段在形变前取一个单位矢量 $\boldsymbol{u}$ 的方向，在形变后它将取下式方向：

$$\boldsymbol{u}'=\frac{\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}}{|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|} \qquad (9\text{-}162)$$

图 9-26　管子在剪切中的形变。施加剪切后 A 点和 B 点转变为 A′和 B′。但因管子长度是固定的，管子的两端在 A″和 B″

• p. 420 •

且管子的分段长度变为 $a|\mathbf{E}\boldsymbol{u}|$。现在，任选一个高分子链段位于管轴且平行于 $\boldsymbol{u}$ 的概率正比于管子分段的步长 $a|\mathbf{E}\boldsymbol{u}|$。因此

$$S_{\alpha\beta}(s,+0)=\frac{\int \mathrm{d}\boldsymbol{u}\left[\frac{(\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u})_\alpha}{|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|}\frac{(\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u})_\beta}{|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|}-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right]|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|}{\int \mathrm{d}\boldsymbol{u}|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|}$$

$$
= \frac{\left\langle \frac{(\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u})_\alpha(\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u})_\beta}{|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|}\right\rangle_u}{\langle|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|\rangle_u} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \tag{9-163}
$$

$$
\equiv Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E})
$$

式中$\langle\cdots\rangle_u$标注$\boldsymbol{u}$为各向同性分布时$\boldsymbol{u}$的平均值

$$
\langle\cdots\rangle_u = \frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}\boldsymbol{u}\ldots \tag{9-164}
$$

当$t>0$时$\boldsymbol{u}(s,t)$满足$\boldsymbol{u}(s,t+\Delta t)=\boldsymbol{u}(s+\Delta s,t)$[见式(9-147)]。因此$S_{\alpha\beta}(s,t+\Delta t)$写作

$$
S_{\alpha\beta}(s,t+\Delta t) = \langle S_{\alpha\beta}(s+\Delta s,t)\rangle \tag{9-165}
$$

式中对随机变量Δs取平均。将式(9-165)右边对Δs展开并用式(9-146)我们得到

$$
\begin{aligned}
S_{\alpha\beta}(s,t+\Delta t) &= S_{\alpha\beta} + \langle\Delta s\rangle\frac{\partial}{\partial s}S_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\langle\Delta s^2\rangle\frac{\partial^2}{\partial s^2}S_{\alpha\beta} + \cdots \\
&= S_{\alpha\beta} + D_c\Delta t\frac{\partial^2}{\partial s^2}S_{\alpha\beta}
\end{aligned} \tag{9-166}
$$

或

$$
\frac{\partial}{\partial t}S_{\alpha\beta}(s,t) = D_c\frac{\partial^2}{\partial s^2}S_{\alpha\beta}(s,t)
$$

链端的方程[式(9-148)和(9-150)]表明,$\boldsymbol{u}(s,t)$的分布在$s=0$和$s=L$处是各向同性的,所以$S_{\alpha\beta}$在$s=0$和$s=L$处等于零

$$
S_{\alpha\beta}(s,t) = 0 \text{ 当 } s=0 \text{ 和 } s=L \tag{9-167}
$$

式(9-166)可在式(9-163)的初始条件和式(9-167)的边界条件下解出来。结果是

$$
S_{\alpha\beta}(s,t) = Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E})\sum_{p=1}^{\infty}\frac{4}{p\pi}\sin\left(\frac{p\pi s}{L}\right)\exp\left(-\frac{p^2}{\tau_d}t\right) \tag{9-168}
$$

式中

$$
\tau_d = \frac{L^2}{\pi^2 D_c} = 3Z\tau_R \tag{9-169}
$$

将它代入式(9-159)我们得到

$$
\sigma_{\alpha\beta}(t) = \frac{3\nu L^2}{Nb^2}k_B T Q_{\alpha\beta}(\mathbf{E})\Phi(t) - P\delta_{\alpha\beta} \tag{9-170}
$$

式中

$$
\Phi(t) = \frac{8}{\pi^2}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{1}{(2p-1)^2}\exp\left[-\frac{(2p-1)^2}{\tau_d}t\right] \tag{9-171}
$$

对于剪切应变,形变梯度$\mathbf{E}$由下式给出:

$$
\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{9-172}
$$

对于小应变γ,张量$\mathbf{Q}$对γ的展开式为

$$
Q_{xy}(\gamma) = \frac{4}{15}\gamma + O(\gamma^3) \tag{9-173}
$$

然后可以计算出剪切应力为

$$
\sigma_{xy} = \frac{4}{5}\frac{\nu L^2}{Nb^2}k_B T\gamma\Phi(t) \tag{9-174}
$$

因而,弛豫模量由下式给出:

$$G(t) = G_0\Phi(t) \tag{9-175}$$

式中

$$G_0 = \frac{4}{5}\frac{\nu L^2}{Nb^2}k_BT = \frac{4}{5}\frac{\nu N}{N_e}k_BT \tag{9-176}$$

· p. 421 ·

请注意 $\Phi(t)$ 近似是单一弛豫,因为前置因子 $(2p-1)^{-2}$ 随 p 的增加迅速减小。结果是根据式(9-174)计算的储能模量表现出明显的平台,这与图 9-8 所示的行为相符。

若以 G_0 表示平台模量,我们有

$$\frac{\rho RT}{M_e} = \frac{4}{5}\frac{\nu N}{N_e}k_BT = \frac{4}{5}\frac{\rho RTN}{MN_e} \tag{9-177}$$

或

$$\frac{M}{M_e} = \frac{4N}{5N_e} \tag{9-178}$$

因此 N_e 相当于 M_e,且 $a^2=N_eb^2$ 相当于分子量为 M_e 的高分子的均方末端距。

粘度和定常态柔量可根据式(9-18)和(9-33)从 $G(t)$ 计算出来。结果为

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{12}G_0\tau_d \tag{9-179}$$

及

$$J_e = \frac{6M_e}{5\rho RT} \tag{9-180}$$

粘度的分子量依赖关系 $\eta_0 \propto M^3$ 不完全与实验结果[式(9-48)]相同。但若将脉动(见 9.6.6 节)考虑在内这个差别将不复存在。另一方面,J_e 与分子量无关这一点与窄分子量分布的聚合物熔体的实验结果(见图 9-11)相符。

9.6.6 脉动

上一节的分析对于很长的分子链,即 $Z \gg 1$,是正确的。但是实际上 Z 的值并不很大,典型值小于 100。因此,蠕动与纵向脉动之间的结合可能是重要的。一个重要的影响发生在蠕动时间 T_d。如果轮廓长度快速起伏,当分子链沿管子的运动距离为 $L-\widehat{\Delta L}$ 时它就会运动到管子之外(见图 9-27),所以

$$\tau_d \approx (L-\Delta L)^2/D_c \approx \frac{L^2}{D_c}(1-Z^{1/2})^2 \propto M^3\left[1-\left(\frac{M_e}{M}\right)^{1/2}\right]^2 \tag{9-181}$$

· p. 422 ·

当分子量在 $10 < M/M_e < 100$ 的范围内式(9-181)的分子量依赖关系与经验关系式 $\tau_d \propto M^{3.4}$ 接近。若将这个关系引入式(9-179)便可以解释粘度的经验关系式 $\eta_0 \propto M^{3.4}$。

横向脉动和纵向脉动的影响可以从短时间尺度上的流变性质看到。让我们考虑应力弛豫,当 $t < \tau_e$ 管式模型的弛豫模量的行为应该与 Rouse 模型的相同。因此,

$$G(t) \approx \nu Nk_BT\left(\frac{\tau_s}{t}\right)^{1/2} \quad (\text{for } t < \tau_e) \tag{9-182}$$

因此,当 $t \approx \tau_e$ 时

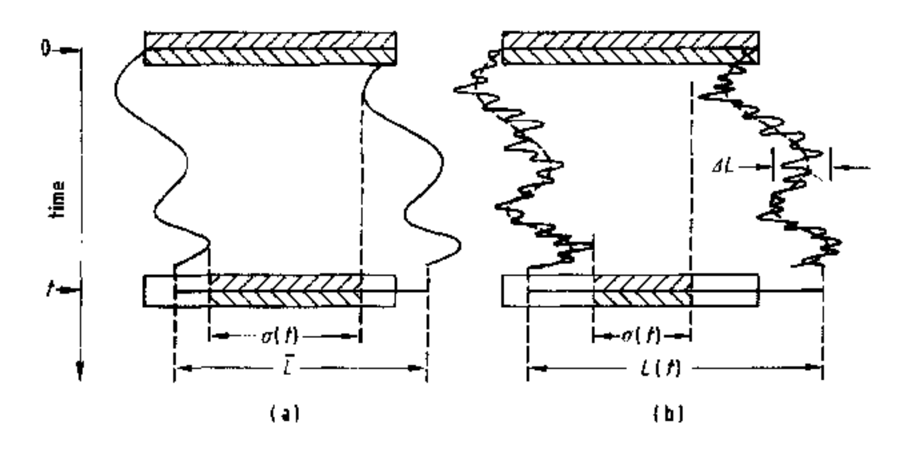


图 9-27 高分子的布朗运动：(a)固定的轮廓长度；(b)起伏的轮廓长度。斜线区是链的末端未曾到达的区域。这一区域的长度在(b)较在(a)减小的快[引自 Doi,M. (1981), J. Polym. Sci. Lett. 19,265]

$$G(\tau_e) \approx \nu \frac{N}{N_e} k_B T \tag{9-183}$$

它与蠕动模型的初始值G_0[式(9-176)]同数量级。因此，在$t \approx \tau_e$时 Rouse 模型的$G(t)$平稳过渡到蠕动模型机理。这样，因纵向运动引起的弛豫不出现在$G(t)$中，这是因为轮廓长度不受小剪切应变的影响。

当剪切应变增大时纵向模式开始对应力弛豫有所贡献。图 9-28 所示是根据式$G(t,\gamma)=\sigma_{xy}(t,\gamma)/\gamma$定义的非线性应力弛豫模量。随着剪切应变的增加出现了一种新的弛豫

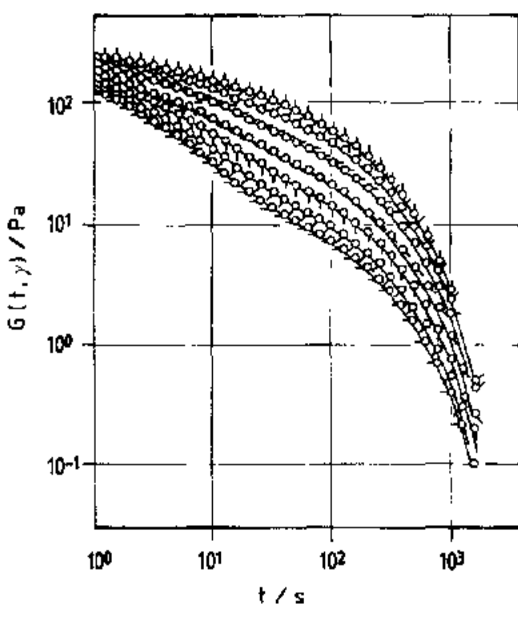


图 9-28 聚苯乙烯的氯化联苯溶液的非线性弛豫模量$G(t,y)$。剪切应变γ自上而下为<0.57，1.25，2.06，3.04，4.0，5.3 和 6.1[引自 Osaki, K., Nishizawa, K., Kurata, M. (1982), Macromolecules 15,1068]

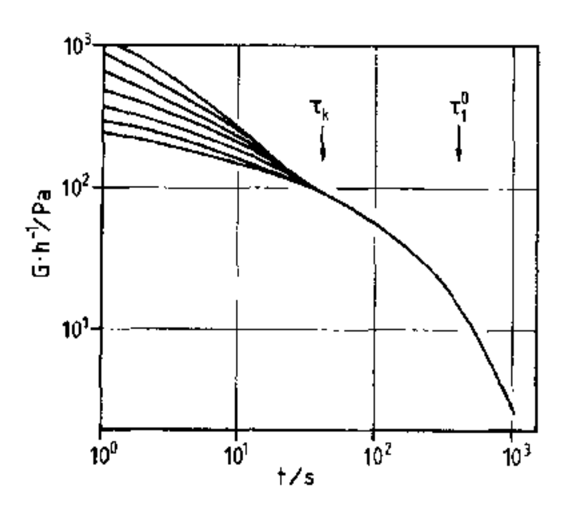


图 9-29 约化的非线性弛豫模量$G(t,\gamma)/h(\gamma)$。将图 9-28(原文误写成图 9-27——译者注)中$\gamma>1.25$的各条曲线沿纵坐标平移一个量为$-\lg[h(\gamma)]$，以便使这些曲线在长时间区域与最上一条曲线相重叠。τ_1^0是最长弛豫时间，τ_k是特征时间，短于它重叠将是不可能的[引自 Osaki, K., Nishizawa, K., Kurata, M. (1982), Macromolecules 15,1068]

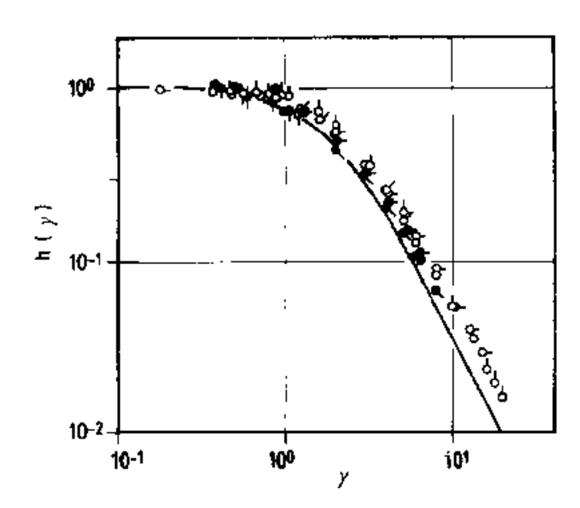


图 9-30　由图 9-29 解释的步骤得到的阻尼函数 $h(\gamma)$。实心圆圈代表分子量为 8.42×10^6 的聚苯乙烯，空心圆圈为 4.48×10^6。符号上短线的指向标记出不同浓度，范围 $0.02\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}\sim0.08\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}$。实线是理论值(引文同图 9-29)

过程，这个过程的特征时间 τ_k 与 M^2 成正比，这表明 τ_k 相当于 τ_R 并且这个过程相当于轮廓长度的弛豫。当 $t>\tau_R$ 应力由式(9-170)给出。因此，非线性弛豫模量由下式给出：

$$G(t,\gamma)=\frac{15}{4\gamma}Q_{xy}(\gamma)G_0\Phi(t)=h(\gamma)G(t) \tag{9-184}$$

式中

$$h(\gamma)=\frac{15}{4\gamma}Q_{xy}(\gamma) \tag{9-185}$$

因此，当 $t>\tau_R$，$G(t,\gamma)$ 可因子分解成两部分，一项仅与剪切应变有关；另一项仅与时间有关，这一预言已被实验肯定(图 9-29)。函数 $h(\gamma)$ 称为阻尼函数。图 9-30是理论与实验阻尼函数的比较。考虑到 $h(\gamma)$ 不含可调参数二者的一致性是很好的。

9.6.7　本构方程

• p. 423 •

不可能得到上述蠕动模型的简单的解析形式的本构方程。但是有一种很有用的近似称为独立排直，它能使我们得到一个简单的本构方程。

当有流动存在时 $\boldsymbol{u}(s,t)$ 的运动方程变为

$$\boldsymbol{u}(s,t+\Delta t)=\boldsymbol{u}(s+\Delta s,t)+\Delta\boldsymbol{u}_{\mathrm{flow}} \tag{9-186}$$

式中第一项代表蠕动，第二项是宏观流动的贡献。独立排直近似假定 $\Delta\boldsymbol{u}_{\mathrm{flow}}$ 由嵌入物质的单位向量的变化给出

$$\Delta\boldsymbol{u}_{\mathrm{flow}}=(\boldsymbol{\kappa}(t)\cdot\boldsymbol{u}-(\boldsymbol{\kappa}:\boldsymbol{uu})\boldsymbol{u})\Delta t \tag{9-187}$$

这与图 9-26 所示的形变模型并不相符，但已证明只要流动方向不改变这个近似引入的误差很小。若用独立排直近似就有可能计算出一般流动的应力张量。结果是

$$\sigma_{\alpha\beta}(t)=G_0'\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\,\frac{\partial\Phi(t-t')}{\partial t'}Q_{\alpha\beta}^{(\mathrm{IA})}(\mathbf{E}(t,t')) \tag{9-188}$$

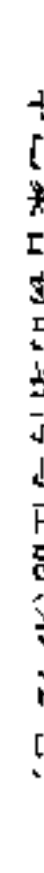
式中 $G_0'=5/4G_0$，$\phi(t)$ 由式(9-171)给出，$Q_{\alpha\beta}^{(\mathrm{IA})}(\mathbf{E})$ 由下式给出：

$$Q_{\alpha\beta}^{(\mathrm{IA})}(\mathbf{E})=\left\langle\frac{(\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u})_\alpha(\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u})_\beta}{|\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{u}|^2}\right\rangle_{\boldsymbol{u}}-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \tag{9-189}$$

式(9-188)是 9.4.4.5 一节中介绍的 BKZ 类型的本构方程，它描绘了非线性粘弹性的主要特征。Osaki 和 Doi 已作了理论与实验的详细比较。

9.6.8　支化及分子量分布的影响

上述模型的一个关键性假定是认为管子在材料中是固定不动的。这个简单图像对于



窄分子量分布的线型聚合物看来是成立的，至少很多实验数据能够用这个模型作定性的，有时是定量的解释。但这个简单图像对于宽分子量分布 的聚合物说来就全然无能为力了。

可以举一个简单的例子来演示固定管式模型的失败。考虑一种由短高分子(S)和长高分子(L)组成的混合物，假如短高分子的分子量 M_s 与长高分子的分子量 M_L 相近，在这种情况下固定管子的假定是正确的。但随着 M_s 减小短高分子形成的约束将减弱。在 $M_L \gg M_s$ 的极端情况下短链高分子对长键高分子所产生的约束可忽略，因此，对于宽分子量分布的体系固定管式模型是不适用的。

图 9-31 是一种管子运动机制的图示。当分子链 C 如图示那样运动时它施于分子链 A 的局部约束先解除后又重新形成。这种称为约束解除的过程将产生管子运动。

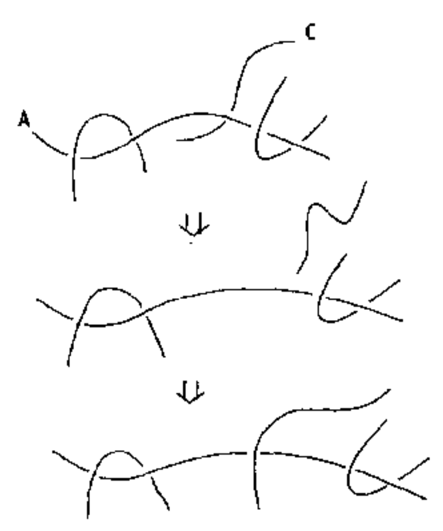


图 9-31　约束解除过程

约束解除对支化高分子来说也是很重要的。如果高分子有长侧支链蠕动将受到极度抑制。在这种情况下轮廓长度起伏和约束解除被认为是最主要的应力弛豫机理。但是很难考虑蠕动、约束解除和轮廓长度起伏之间的结合，并且迄今尚无定量理论。约束解除的详细讨论见 Graessley(1982)和 Marrucci(1985)。

9.7 参考文献

Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. (1989), *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier.

Bird, R. B., Armstrong, R. C. Hassager, O. (1987), *Dynamics of Polymeric Liquids*, 2nd ed. volume 1. New York: John Wiley.

Crochet, M. J., Davies, A. R., Walters, K. (1984), *Numerical Simulation of Non-Newtonian Flow*. Amsterdam: Elsevier.

de Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell Univ. Press.

Doi, M., Edwards, S. F. (1986), *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford University Press.

Ferry, J. D. (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. New York: Wiley.

Graessley, W. W. (1982), *Adv. Polym. Sci. 47*, 67.

Larson, R. G. (1988), *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Stoneham: Butterworths Publishers.

Marrucci, G. (1985), *Adv. Transport Processes 5:* Mujumdar, A. S., Mashelkar, R. A. (Eds.), Wiley Eastern Ltd., New Delhi.

Osaki, K., Doi, M. (1984), *Polym. Eng. Rev. 4*, 35–72.

Tanner, R. I. (1985) *Engineering Rheology*. Oxford: Clarendon Press.

Tucker III, C. L., (Ed.) (1989), *Computational Modeling for Polymer Processing*. Munich: Hanser Publishers.

Walters, K. (1975), *Rheometry*. London: Chapman & Hall.

一般阅读资料

Astarita, G., Marrucci, G. (1974), *Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. London: McGraw Hill.

de Gennes, P. G. (1975), *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Oxford Univ. Press.

Edwards, S. F. (1976), *The Configurations and Dynamics of Polymer Chains in Molecular Fluids:* Balian, R., Weill, G. (Eds.). London: Gordon and Breach.

Flory, P. F. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, N.Y.: Cornell Univ. Press.

Janeschitz-Kriegl, H. (1964), "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", *Elastic Liquids:* Springer, A. S., Lodge, T. P. (Eds.). London: Academic Press.

Lodge, T. P., Rotstein, N. A., Prager, S. (1990), "Dynamics of Entangled Polymer Liquids: Do Linear Chains Reptate?", *Adv. Chem. Phys. 79*, 1–132.

Osaki, K., Doi, M. (1984), "Nonlinear Viscoelasticity of Concentrated Polymer Systems", *Polymer Engineering Reviews 4*, 35–72.

Tirrell, M. (1984), *Rubber Chem. Tech. 57*, 523.

Tobolsky, A. V. (1960), *Properties and Structure of Polymers*. New York: John Wiley.

10　聚合物的塑性形变

Buckley Crist

Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University,

Evanston, IL, U. S. A.

(沈德言 译　沈静姝 校)

目录

符号与缩语表

a	双扭结链分子(束)的半径
A, A_0	瞬时负荷面积，初始负荷面积
b	位错伯格斯矢量的模量
C	非线性粘弹模型中的指数因子
$E(t)$	拉伸应力弛豫模量
E	弹性(未弛豫)拉伸模量

F	力
G	弹性剪切模量
H	硬度
ΔH	无应力存在下的活化能
k	玻尔兹曼常量
l, l_0	瞬时长度,初始长度
l_a	非晶层厚度
l_c	片晶厚度
L	半结晶聚合物长周期
L_k	扭结带的长度
m	相关重排构象数
n	弛豫时间分布的宽度参数
P	压力
r_c	位错核的半径
R^{*}	位错环临界半径
t	时间
t'	弛豫时间或平均弛豫时间
T	绝对温度
T_d	拉伸温度
T_C	屈服应力消失时的温度
T_g	玻璃化转变温度
T_m	熔化温度
T_R	应力应变行为参比温度
u^{*}	螺旋型位错剪切区域的临界尺寸
$\Delta U'^{*}$	形成临界尺寸核的活化势垒
v^{*}	活化体积
w	沿承载方向扭结带的高度
z^{*}	扭结对临界尺寸
α	结晶度分数
γ、$\dot{\gamma}$	剪切应变,剪切应变速率
γ_y	剪切屈服应变
Γ	Arrhenius 方程中指数频率因子
$\varepsilon, \varepsilon_n, \varepsilon_t$	单轴应变,公称应变,真(或对数)应变
$\dot{\varepsilon}, \dot{\varepsilon}_n, \dot{\varepsilon}_t$	单轴应变速率,公称应变速率,真(或对数)应变速率
ε_p	塑性应变
ε_y	单轴屈服应变
ε^{*}	塑性流动起始时的临界应变

η	粘度
θ	假定(构型平衡)温度
λ	单轴拉伸比
μ	剪切屈服应力的压力系数
ν	泊松比
σ_n, σ_t	单轴公称应力,单轴真应力
σ_y	单轴屈服应力
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	主轴应力
τ	剪切应力
τ_y	剪切屈服应力
τ_y^0	零压时剪切屈服应力
τ_0	无热涨落时屈服强度
ϕ	扭结边界与承载方向间的夹角
ψ	边界的法向与承载方向间的夹角
ω	双扭结模型中链段的角旋转

WLF	Williams-Landel-Ferry 方程
SANS	小角中子散射
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts 函数

• p. 430 •

10.1 引　　言

塑性形变是同聚合物加工密切相关的。在工业应用中热塑性和热固性塑料往往由于屈服,即发生塑性形变而断裂。这可能是由于大尺度的延展性(韧性)断裂,或者是局部银纹导致"脆性"断裂所致。因此,屈服现象限制了聚合物材料在承载环境下的使用条件,但同时使材料具有可延展的韧性而不发生纯的脆性破坏。屈服过程的研究对阐明高聚物材料的强度是必要的。从另一观点来看,使链状大分子产生宏观各向异性的加工工艺可用以改善聚合物材料的性能。成纤过程就是利用塑性形变来提高材料性能的一个例子。与各向同性材料相比,在拉伸方向聚合物材料的抗张强度和弹性模量能提高5倍以上。通过双轴拉伸还可改善聚合物薄膜的力学、光学以及透过性等性能。

聚合物的屈服和屈服后的形变对塑料、薄膜或纤维的设计、加工和使用都十分重要,而对这些现象的研究进展还远落后于对其它种类的材料。其中原因很多。主要的一点是固态聚合物的微观结构同金属或陶瓷材料相比,更为无规和不均匀。这使得建立聚合物材料的结构-性能关系问题复杂化。而且,聚合物的力学行为随诸如温度、应变速率、压力以及工作环境等因素的不同会有较大的变化。本节我们对塑性形变以及有关实验现象的理论近似做一概述。着重阐述体积保持不变的剪切屈服过程的研究进展。银纹化是一种在微纤之间散布有大量空隙的局部塑性形变,此方面的内容已由Kramer和Berger(1990)作过综述。银纹对形变和断裂的影响将在本卷第15章讨论。有关对固态聚合物材料力学性能的进一步研究在本卷其它章节中也有阐述,如结晶聚合物(本卷第7章)和弹性网络(本卷第8章)的弹性行为等。

10.1.1 塑性形变的基本概念

固体在应力作用下形状(通常状况下是指体积)要发生改变,简单弹性形变仅与瞬间的应力场有关;弹性应变在应力作用下立即发生,并且与材料的历史无关。实际上,在恒定应力作用下的弹性体,其尺寸与时间无关,并且在应力消除后尺寸能恢复到初始状态。对理想的弹-塑性材料,在某一特定应力下,其尺寸将发生不可逆的变化,这个应力就是所谓的屈服应力;与此对应,在塑性形变发生前,材料发生的(弹性)应变称为屈服应变。这一屈服应力和屈服应变定义了材料的屈服点。

• p. 431 •

在发生屈服的固体内部,由于其组成的原子,离子或分子的局部堆砌受扰,会转换为新的构型,这些构型在应力消失后还会保持。图10-1给出的球形原子排列成的相邻平面之间的剪切形变可以很好地说明这一点。这个简单的原子模型有两个相当普适的特点,用以描述聚合物。在局部剪切应变下,塑性形变按单位小球的顺序依次逐渐发生,但在形变过程中整个体积和密度不发生明显变化。显然,该模型不能用来描述聚合物内部物质局部排列情况,尤其对玻璃态的聚合物。有关玻璃态聚合物形变的计算机模拟研究结果表明,这种微小的剪切形变可能是分布在相对较大的体积内(第6卷第10章;Mott等,1993)。然而,在局部剪切作用下,结构单元(高分子链的重复单元)相互之间发生位移,形成新的

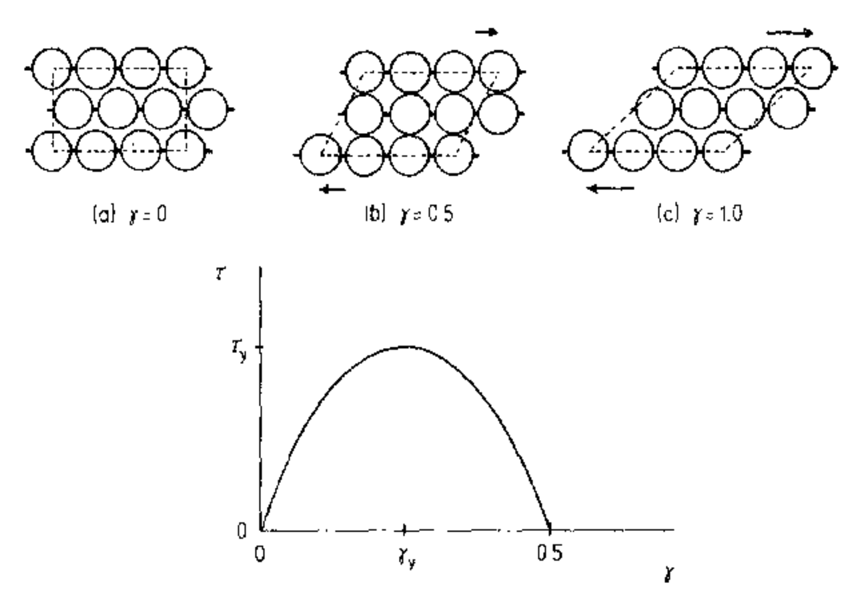


图 10-1　单元剪切形变模型：圆圈的横列代表原子平面或聚合物的链。未形变和塑性形变状态的能量是同样的。最大阻力 τ_y(来自于剪切能量)发生在 $\gamma_y=0.25$ 时，位于最低(a)和最高(b)应变能的中点

(可能是亚稳态)平衡位置，这一基本设想是合理的。

该模型的这一特性仅适于描述链状大分子的塑性形变。在形变过程中，聚合物的链构象会发生改变，即分子链被拉伸。随后将产生一种熟知的现象，即所谓"复原"，也就是说当把材料加热到适当的温度之后(对于非晶态聚合物为玻璃化转变温度 T_g，对于半结晶聚合物为熔点 T_m)，其宏观尺寸可以完全恢复到形变前的状态。塑性形变在聚合物加工中的重要性体现在分子链的取向以及其对材料性质的影响上。无论在玻璃态或结晶聚合物内，原子间的键合方式显然是各向异性的。局部剪切是通过弱的分子间键合被破坏和重组完成的，类似于示意图 10-1 所描述的形式。而在高分子链内的强的共价键不受剪切作用的影响(不包括分子链取向)，主要的影响集中在分子链构象的变化，如图 10-2 所示。分子链的取向导致塑性形变后的聚合物材料具有宏观各向异性(Ward，1975)。另一方面，如果聚合物在液态情况下发生形变，当温度足够高时，分子链的伸长取向很快就会由于其微观布朗运动而弛豫掉，其剪切流动实际上是无扰线团间的相互位置发生改变；在宏观上其形态虽然发生变化，但内部无分子链取向，材料也没有宏观各向异性。在这种意义上，聚合物的熔融加工过程与金属或其它原子固体的塑性形变过程是相似的。关于聚合物熔体和溶液的粘弹特性以及流变学性质将在其它章节中讨论(本卷第 9 章)。

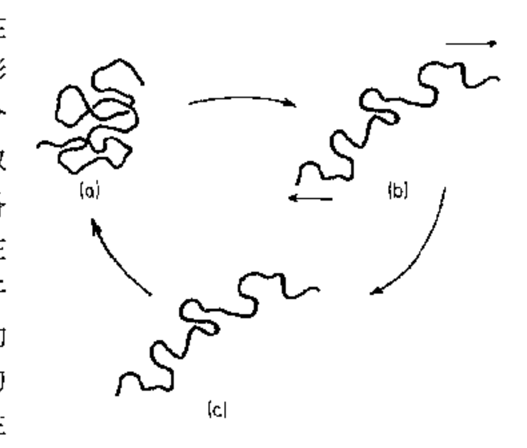


图 10-2　各向同性的聚合物链(a)在局部剪切作用下被拉伸并部分取向(b)。对于卸载的玻璃态(或结晶)聚合物，这种形变由于建立起来的如图 10-1 中所示的新的分子间相互作用而被保持住(c)。当样品熔融时，由于熵增原理，它又恢复到最初的构型(a)

• p. 432 •

利用图 10-1 的模型，可以来估计发生塑性形变的条件(见 Bowden，1973)。由此可得到由临界剪切应力 $\tau_y \approx G/6$(G 为弹性剪切模量)和临界剪切应变 $\gamma_y \approx 0.25$ 来判定的屈服点。实验得到的在低温下的剪切屈服强度要比上述模型的结果低 2 倍(Bowden，1973；Brown，1986)。而玻璃态和半结晶聚合物的屈服强度则与此模型预计的理论上限相接近；在 10.5 节中将对该部分进行详细的讨论。

描述塑性形变需要定义出屈服点(即开始发生不可逆应变时的应力和应变)。另一个令人感兴趣的物理量是使材料发生断裂之前的最大塑性伸长；它是材料的延性或韧性的量度。与屈服后形变相关的是应变软化和应变硬化，它们反映了材料在屈服后继续发生塑性形变的难易程度。由于聚合物具有粘弹性，故可预期其材料的力学响应与应变速率和时间相关。而且压力和化学环境也会对其有明显的影响。

本章将在实验上和理论上详细讨论塑性形变过程。10.2 节和 10.3 节概述力学测试方法以及不同应力场下屈服的相关性。有关各向同性的玻璃态和半结晶聚合物的屈服和形变行为将在 10.4 节中介绍。本章重点讨论的是均聚物，而对共聚物和共混体系仅做简要描述。10.5 节介绍有关玻璃态，半结晶和结晶聚合物屈服行为的理论研究进展。用于描述聚合物流体在屈服点后行为的唯象模型将在 10.6 节概述。

10.2 力学测量和定义

聚合物材料的力学性质可以通过观察在单轴或多轴应力作用下固体的尺寸变化情况而得到。在均匀的流体静压力下屈服现象不会发生。只有在不对称的承载力下才能观察到塑性形变。但这种观点不能应用到各向异性或多孔的材料中，在此我们不作讨论。力学测量最常见的方法是试样的单轴拉伸形变，如图 10-3a 所示，试样测量部分的初始横截面积为 A_0，初始标距长度为 l_0。夹着的两端以恒定的速率移动，作用在试样上的力为移动距离的函数。试样的横截面一般为矩形或圆形。

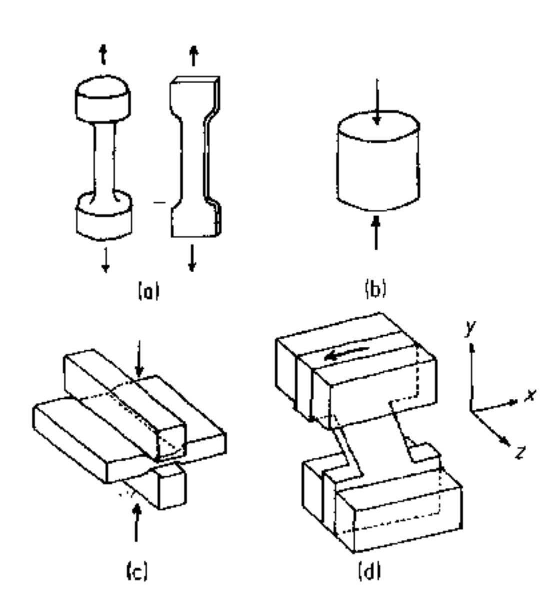


图 10-3 用于研究聚合物屈服的力学测试方法：(a)拉伸；(b)单轴压缩；(c)平面应变压缩；(d)简单剪切(引自 Bowden，1973)

• p. 433 •

真拉伸应力定义为力 $\boldsymbol{F}$ 与瞬时横截面积 A 之比，即 $\sigma_t = \boldsymbol{F}/A$。人们通常使用的是公称(工程)应力 $\sigma_n = \boldsymbol{F}/A_0$，这里 A_0 是变形前的截面积。应变是单位长度的位移。大多数情况下人们使用的是工程应变或公称应变：

$$\varepsilon_n = \frac{(l - l_0)}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad (10\text{-}1)$$

式中 l 为瞬时测量长度，通常根据夹具或承载点的位移来计算。可以用应变标矩来定义在一小段标矩长度上的公称应变(Ruther-

ford 和 Brown，1980）。单轴真应变是无限小公称应变的积分：

$$\varepsilon_t = \int_{l_0}^{l} \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{10-2}$$

由于粘弹性聚合物的性能与应变速率有关，公称应变速率 $\dot{\varepsilon}_n$ 为位移速率(dl/dt)与 l_0 之商。控制或决定真应变速率 $\dot{\varepsilon}_t$ 的方法将在本章最后讨论。

对截面为矩形或圆形的短试样的单轴压缩[图 10-3(b)]，其应力和应变仍按上述方法定义。该测量方法主要困难在于材料的轴向扭曲(定位问题)和末端摩擦效应。一种可供选择的压缩屈服测试方法是平面应变压缩，其中一种方法如图 10-3(c)所示(Bowden，1973)。尽管在该方法中，还要通过润滑剂来减小压模平面和聚合物之间的摩擦，但其一个显著的优点是材料负荷界面间的截面积 A_0 为常数。由于在平面应变压缩中试样的尺寸仅在二维方向上发生变化，因此可将其视为纯剪切。

要想得到简单剪切更为困难，这是因为在较大应变时会发生坐标旋转而使问题复杂化。图 10-3(d)为这种剪切形变实验方法之一的示意图。剪切应力定义为 $\tau = \boldsymbol{F}/A$，这里 $\boldsymbol{F}$ 为施加在面积为 A 的平面上的作用力。纯剪切形变不改变 A 的大小，因此真剪切应力和公称剪切应力没有区分。剪切应变可定义为 $\gamma = \Delta x/y$，这里 Δx 为距离为 y 的两块平板间的相对位移；Δx 与作用力方向相同，且垂直于 y。注意，在平面应变压缩中，试样在第三个(z)方向上尺寸没有变化。剪切应变速率(γ 的时间导数)计为 $\dot{\gamma}$。

• p. 434 •

在大多数情况下，聚合物的拉伸或压缩塑性形变在宏观上是不均匀的，使得从整个试样尺寸或负载点间的位移来估算应力和应变的方法遇到困难。对于大多数的拉伸实验，与承载方向成 45°角的多条剪切带逐渐合并形成我们熟知的“细颈”。对长方形试样，其压缩实验的结果导致形成一条大剪切带，而对于对称性较高的圆柱形试样，则沿试样截面呈筒状膨胀。显然，在这些屈服区内发生的应变要大于由考虑整个试样尺寸时所求得的应变。在拉伸试样的细颈区域，单轴应力偏大($\sigma_t > \sigma_n$)。在压缩(剪切)屈服中，试样局部增厚导致形变区域内的真应力偏小($\sigma_t < \sigma_n$)。

然而，要描述材料在后屈服流动中的行为时，需要考虑真应力和真应变。在拉伸形变中，不可避免地会发生不均匀屈服以及产生细颈；正如我们下面所讨论的，这些行为受材料内在响应支配。在到达屈服点之前，真应力和公称应力的相对差别大约在应变 $\varepsilon \leqslant \varepsilon_y \approx 0.1$ 处开始发生。屈服点能通过力和位移数据精确地测定，如下面图 10-6 的例子所示。通过仔细控制试样几何形状和加载方式以减少应力集中，有可能得到 $l \approx 0.4 l_0$ 的均匀单轴压缩形变(Boyce 和 Arruda，1990)。在这一范围可以从整个试样尺寸直接计算真应力(和真应变)。而在合理设计的纯剪切实验中，应力 τ 和应变 γ 在试样的整个形变部分是均一的(G'Sell，等，1983；G'Sell，1988)。

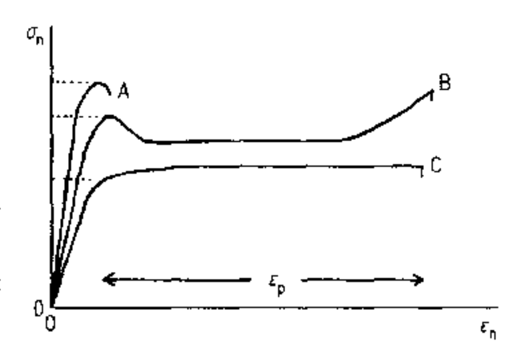


图 10-4 典型的拉伸应力-应变曲线。(A) 成颈及断裂；(B) 稳定成颈生长；(C) 不伴随成颈的均匀拉伸。虚线指出屈服应力 σ_y 的值，卸载后塑性应变 ε_p 不恢复

典型的拉伸应力应变行为如图 10-4 所示。

曲线 A 显示了屈服后很快断裂的情况。屈服部分的截面积 A 减小($A<A_0$),使其承受的真应力增大($\sigma_t>\sigma_n$),从而导致断裂。但屈服点仍可由屈服应力 σ_y 和屈服应变 ε_y 判定(图 10-4 的点划线)。大多数半结晶和玻璃态聚合物的单轴拉伸形变一般伴随着稳定成颈,如曲线 B 所示的情况。成颈在由 σ_y 和 ε_y 判定的屈服点后发生。伴随着成颈,负载下降,这时真应力或许并没有减小。细颈沿着测量部分逐渐发展。细颈沿着试样测量部分逐渐展开和传递应力。一般情况下,当细颈发展到试样端部截面较宽的部分时,负载或应力 σ_n 又会明显增加,这种现象称为应变硬化。对于曲线 C,在整个试样中屈服是均匀发展的,材料屈服后还将在断裂前发生较大的塑性形变 ε_p,这类形变情况较少,将在下面讨论。

• p. 435 •

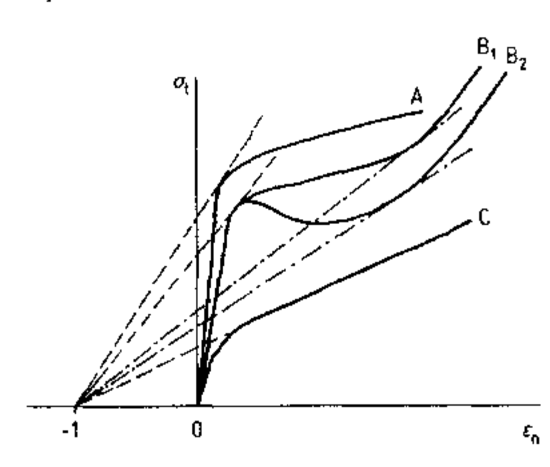


图 10-5 拉伸形变的 Considère 示意图。通过从 $\varepsilon_r=-1$ 的正切线,可得最大和最小 σ_n 值时的条件。材料 A 形成不稳定细颈。B_1 和 B_2 形成稳定细颈。C 形变时不生成细颈

成颈时因为形变体积单元的负载面积 A 陡然下降,使材料的内在响应变得模糊。由 Considère 示意图(图 10-5)可以清楚地了解变形时的一些重要特征(Vincent,1960;Haward,1973;Ward,1983)。将图 10-4 所示的几种情况,以真拉伸应力 σ_t 对公称拉伸应变 ε_n 作图。材料 A 存在一个屈服点,但没有应变软化(真应力下降),而是有小的应变硬化(真应力增大)。在这一章里"应变软化"指的是随应变增加真应力减小(负的正切模量)。材料 B_1 的屈服没有伴随应变软化但随后有应变硬化发生。而材料 B_2 既有应变软化,又有应变硬化。材料 A、B_1 和 B_2 成颈后的拉伸均属"不均匀形变",成颈时的最大公称应力 σ_n 通常被称为屈服应力 σ_y。公式 $\sigma_n=\sigma_t(1+\varepsilon_n)$ 的一个极大值位于从 $\varepsilon_n=-1$ 引出的直线与 σ_t 的切点;这一外推的屈服点与图 10-4 中曲线 A,B_1 的最大负载 $\boldsymbol{F}$ 或应力 σ_n 相符。应注意的是这一拉伸屈服应力本质上是由外推得到的。用这种方法并不能揭示材料 B_2 本征屈服的存在(真应力极大值后伴随有应变软化)。

材料 A 没有明显的应变硬化发生,这样成颈部分的横截面积随着真应力的增加而连续减小,最后如图 10-4 曲线 A 所示发生断裂。材料 B_1 和 B_2 均有应变硬化发生(在屈服后的形变过程中真应力显著增加);成颈在到达图中的第二个切点处开始变得稳定,与 Considère 示意图中 σ_n 的极小值相对应。有一种较少的情况,就是 σ_t 曲线一直保持与 Considère 直线相切,屈服时没有应力下降发生(图 10-4 中曲线 C)。

因此在许多聚合物中观察到的负载最大值和不均匀拉伸形变都建立在"外推"屈服行为上,也即局部横截面积 A 减少的基础上。屈服后应变软化的存在(图 10-5 中曲线 B_2)仅可由成颈时真拉伸应力确定。如果瞬时截面积 A 可以通过跟踪照相(Meinel 和 Peterlin,1971)或局部尺寸转换器(G'Sell 和 Jonas,1979)测定,则真应力是可以测量的。使用这种方法可观测在高应变速率下的形变行为,在成颈区的(真)拉伸应变速率可提高 100 倍以上。材料的内在响应原则上可在恒定真应变速率时获得。G'Sell 和 Jonas(1979)以及

Coates 和 Ward(1980)等曾介绍过这种方法、但他们很少采用。不同应变速率对成颈的影响将在 10.6.3 节讨论。可以通过压缩或剪切形变的屈服行为研究应变软化，这时负载截面积 A 没有减小。这样极大负载值足以用来评价应变软化和内在屈服行为。

• p. 436 •

10.3 屈服和银纹化的判据

聚合物由于剪切位移而产生大尺寸或宏观的塑性形变，剪切位移的方向一般与最大剪切应力分量的方向一致(与主应力轴成 45°角)。聚碳酸酯在 77K 时的形变行为就是一个很好的例子，这个温度远低于其玻璃化温度 T_g(418K)。如图 10-6 所示，无论是拉伸还是单轴压缩，这种玻璃态材料在屈服应力 $\sigma_y \approx 220$MPa 和屈服应变 $\varepsilon_y \approx 0.1$ 时，则发生屈服。从图中可以看出，压应力下的屈服强度稍大于拉应力下的屈服强度，这一点可从后边关于剪切强度对压力依赖性的讨论中得到解释。图 10-6 的数据还显示，拉伸比压缩更容易使材料发生断裂。聚合物的拉伸断裂几乎都包括银纹的形成和通过银纹的裂缝的发展两个过程(本卷第 15 章)。因为在单纯的压应力或剪切应力场中不会形成银纹，因而总是发生剪切屈服。而在单轴或双轴拉伸情况下，聚合物可能通过剪切屈服，银纹化或二者共存的情况下产生屈服。

von Mises 判据(Raghava 等，1973；Argon，1975)的压力公式非常清楚地表达了各向同性聚合物发生剪切屈服的条件。即：

$$(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2=6\tau_y^2 \qquad (10\text{-}3)$$

式中，σ_1、σ_2，σ_3 为主应力，τ_y 是纯剪切条件下发生屈服所需要的应力。式(10-3)表明当受力材料的弹性剪切应变能密度达到一临界值时则发生屈服。τ_y 的绝对值与温度、应变速率和压力有关。

事实上，聚合物大部分为范德瓦尔斯固体，因此它们的力学性质自然受静压力的影响。式(10-3)中的屈服应力与压力之间存在如下关系：

$$\tau_y=\tau_y^0+\mu P \qquad (10\text{-}4)$$

• p. 437 •

式中，τ_y^0 是零压力下的屈服应力(与应变速率相关)。$P=-(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)/3$ 是应力张量中负的静压力部分。在压应力场中(静压力 $P>0$)，方程(10-3)左边的应变能项必然增加，因此在较高的压力下，屈服更难发生。Bowden 和 Jukes(1972)测定大部分玻璃态

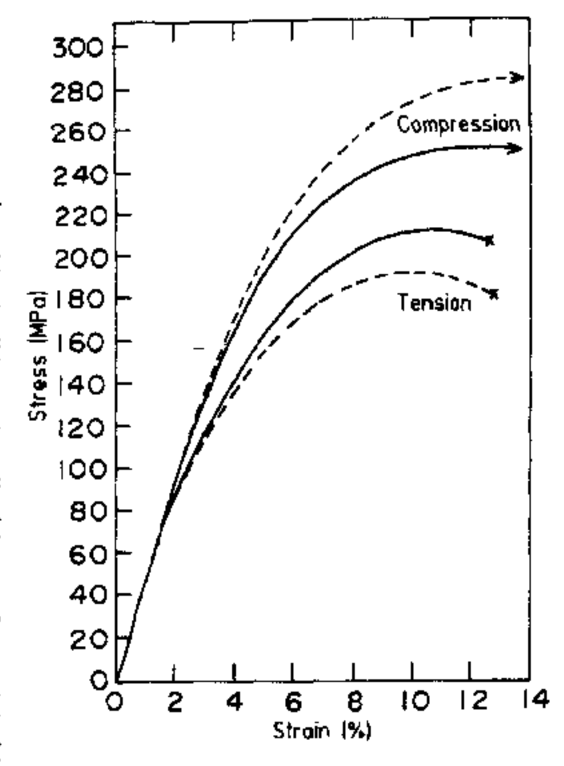


图 10-6 聚碳酸酯在 77K 拉伸和单轴压缩情况下的应力-应变曲线。破折线表示公称应力 σ_n、实线表示真应力 σ_t。材料在拉伸屈服后不久即发生断裂[引自 Imai 和 Brown(1976)]

聚合物的压力系数 μ 的数量级在 0.1～0.2 之间。

对于最常应用的单轴应力场（$\sigma_1=\sigma_y$，$\sigma_2=\sigma_3=0$），此时

$$\sigma_y = \sqrt{3}\,\tau_y \tag{10-5}$$

应记住 τ_y 对拉伸速率和压力具有依赖性，因此 σ_y 也具有依赖性。对于具有代表性的压力系数 $\mu=0.15$，在压应力作用下的单轴屈服应力 σ_y 要比在拉应力作用下的大 19%，例如在图 10-6 中，聚碳酸酯的压缩和拉伸的真屈服应力之比为 1.19。

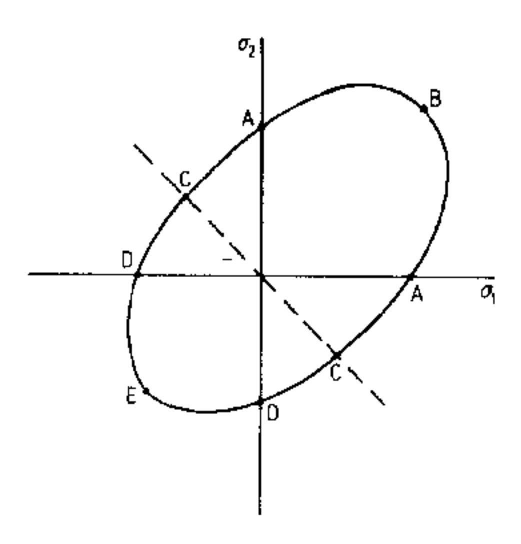


图 10-7 von Mises 判据的屈服表面的截面。指示的屈服应力分别为：(A) 单轴拉伸，(B) 双轴拉伸，(C) 单轴剪切，(D) 双轴剪切，(E) 双轴压缩。破折线 $\sigma_1=-\sigma_2$ 下边或左边部分不产生银纹

对于宏观的各向同性聚合物，在单纯的膨胀或静压力场中不会发生任何形式的屈服或塑性形变。剪切屈服的表面是以 $\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3$ 轴为中心的锥型圆筒，其宽度随压力增大而变大（增加静压）。这个表面的二维截面则为如图 10-7 所示的椭圆线。应注意，由这样一条曲线所表示的剪切强度是由压力 P 的一部分（与 σ_3 有关的部分）在某一温度 T 和某一拉伸速率的结果。

银纹生成的判据很不相同，由于大的膨胀应变总是伴随有空隙的形成，所以银纹化对压力比较敏感并受非拉伸的应力场的制约。分析银纹的形成，通常要把一个临界的应力或应变值与一膨胀组分结合起来。Sternstein(1975)已对这些问题进行了讨论，Kinloch 和 Young (1983)以及 Yee 和 Narisawa 在本卷第 15 章中也作过综述。本文讨论的目的是由于我们注意到，在双轴或单轴拉伸应力作用下可以形成银纹，而这正是许多聚合物拉伸延展性存在一定限度的主要原因。纯剪切应力场（在图 10-7 中对应于 $\sigma_1=-\sigma_2$ 的破折线）或这条线左下方任何形式的应力场均不产生银纹。

10.4 屈服和形变行为

在这一部分，我们将阐述聚合物发生塑性形变时一些重要的唯象特征。Bowden (1973)，Haward(1973)，Ward(1983)，Matsuoka(1986)和 Brown(1986)对此均发表过较为完善的综述。在本文中，对于各向同性聚合物而言，假定所有的单轴拉伸屈服强度 σ_y 和剪切屈服强度 τ_y 都符合方程(10-5)，但对于在 10.5.3 节中讨论的取向体系，这些条件是不适用的。

· p. 438 ·

10.4.1 玻璃态聚合物

图 10-6 所示的聚碳酸酯的单轴拉伸应力-应变行为是玻璃态聚合物的典型例子。材料在如此低的温度下拉伸屈服后随即发生断裂，而在压缩应力作用下材料则发生显著的后屈服流动。另一典型的特征是屈服强度随温度升高而降低（图 10-8），而 σ_y 随拉伸速率

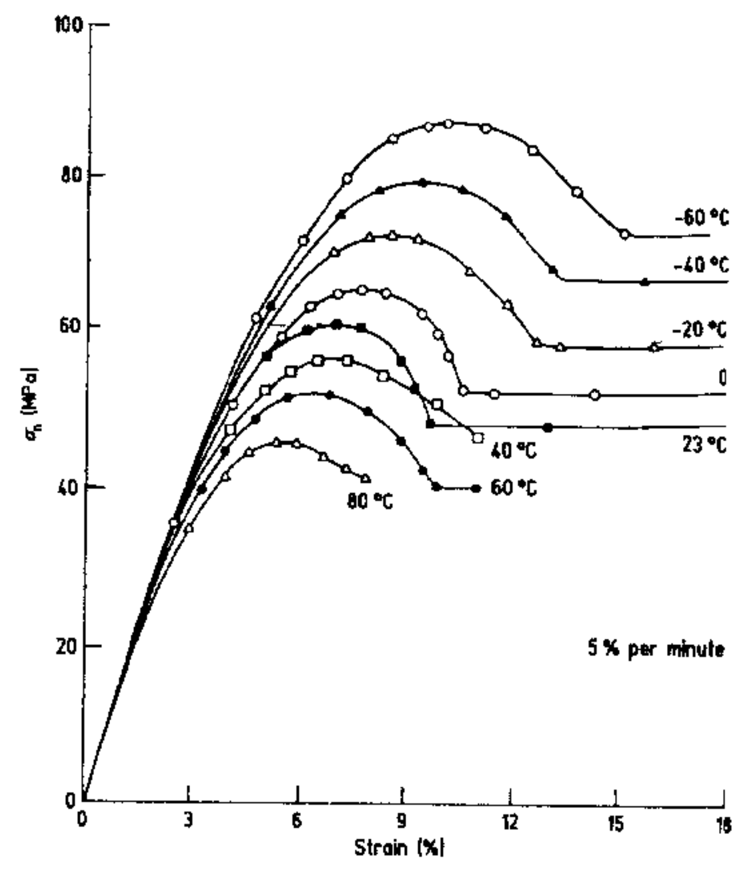


图 10-8　聚碳酸酯的拉伸应力-应变曲线与温度的关系，$\dot{\varepsilon}_n=0.083/s$。图中的实线是由在 10.6.1 节介绍的非线性粘弹模型计算得到的[引自 Matsuoka(1986)]

增加而增加(图 10-9)。但在远低于其 T_g 温度下进行测试时，拉伸模量 E 对温度或拉伸速率均不敏感。对聚碳酸酯而言，在 325K 下的屈服应力降低到 45MPa，其值比液氮温度下的屈服应力值的 1/4 还要低。但当 $\dot{\varepsilon}_n$ 增加了 4 个数量级时，σ_y 仅增加 35%，而屈服应变 ε_y 的增加低于 20%。σ_y 对温度和拉伸速率的敏感性随材料不同而异。但所有玻璃态的热塑性和热固性材料在远低于 T_g 时都具有上述这些特征。

图 10-10 为聚苯乙烯平面应变压缩的实验结果，当接近玻璃化转变温度时，聚苯乙烯的本体粘弹性变得很明显。在 75～80℃时，由于材料相当接近其玻璃化转变温度(T_g＝100℃)，弹性模量[$E/(1-\nu^2)$，ν 是泊松比]很明显地与温度和拉伸速率有关。屈服后真应力 σ_t 的降低表明，虽然在较高的温度和较低的拉伸速率下应变软化的数量和强度并不很大，但应变软化却是聚苯乙烯屈服过程所固有的特征。注意对于最低的 $\dot{\varepsilon}_t$，在 80℃测试时观察不到应变软化。

· p. 439 ·

事实上，所有的玻璃态聚合物在拉伸、压缩或剪切作用下，屈服后均发生应变软化(Haward，1973；G'Sell 等，1983)，进一步塑性形变阻力的降低会导致应力集中区域不均匀的拉伸，而应力集中区域的存在正是产生屈服的诱发因素。这较为柔顺的应变软化区域会承受比未屈服部分更大的(局部)应变和应变速率，导致微剪切带或剪切斑的形成(Bowden，1973；Argon，1975；Kinloch 和 Young，1983)。

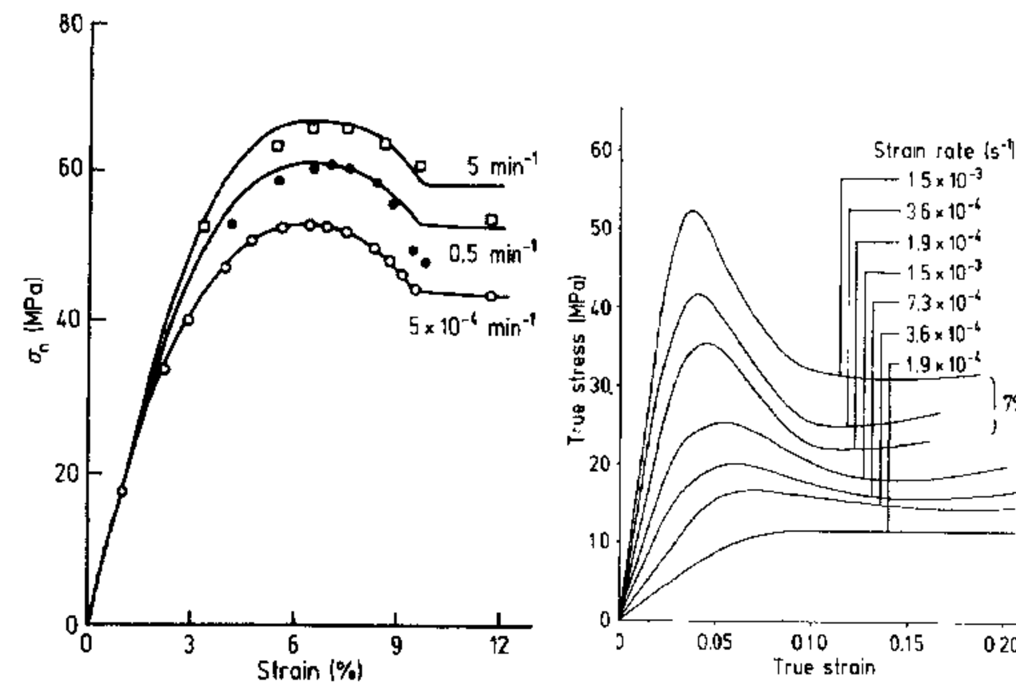
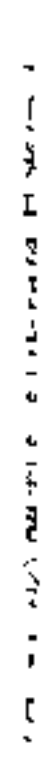


图 10-9　室温下聚碳酸酯的拉伸应力-应变曲线与应变速率的关系。图中的实线是由在 10.6.1 节介绍的非线性粘弹模型计算得到的[引自 Matsuoka(1986)]

图 10-10　在平面应变压缩实验中测量的聚苯乙烯的真应力-真应变曲线[引自 Bowden 和 Raha (1970)]



由图 10-10 可以看出，真应力在发生一定数量的应变软化之后增加。应变硬化是使塑性不稳定区稳定的基本因素，对于拉伸形变更是如此(见图 10-5 的 Considère 示意图)。如果材料没有应变硬化，那些首先屈服的区域将继续变形，直到拉伸的区域因某种可能原因发生断裂为止。自然，绝大多数重要的商用聚合物均有应变硬化，没有这种特性的聚合物将很难加工而且无法使用。

Haward(1973)曾详细讨论了应变硬化现象，并把其与未卷曲的高分子链或在拉伸方向上的链段联系起来。链的取向过程是可逆的，因此当发生塑性形变的玻璃态聚合物被加热到其 T_g 以上时，试样的宏观形状可以恢复(见图 10-2)。切记，玻璃态聚合物在屈服点或刚过屈服点时仍然是各向同性的，而后屈服流动的延续则使链伸展并形成宏观的各向异性。借助于橡胶弹性理论，这种应变或取向硬化可以按链的有限可伸展性进行处理，这将在 10.6.2 节讨论。不同交联程度的玻璃态环氧树脂的应变硬化特征定性地支持了这种近似方法(Lohse 等，1969)。如果把聚合物玻璃中的网络定义为交联，则交联密度的增加将导致在较低应变下更明显的应变硬化。

• p. 440 •

玻璃态热塑性和热固性材料之间的主要力学性能差异表现在应变硬化特征上。材料自身的交联对屈服和应变软化几乎没有或者说没有根本的影响，虽然玻璃化转变温度和弹性模量(E 或 G)的变化可能会影响特定温度下的 σ_y。Hope 等于 1980 年报道的未经交联的聚甲基丙烯酸甲酯的拉伸-屈服行为，很好的验证了这一点。6%单体的存在使玻璃体塑化，从而使 T_g 从 110℃降低到 90℃，结果使在 70℃下测量的 σ_y 从 44MPa 降低到

23MPa。在相似的条件下，引入6%起内增塑作用的共聚单体，使 T_g 从 110℃降低到 104℃，则 σ_y 降低到 30MPa。尽管对这种影响没有进行定量处理，但塑化体系或无规共聚物的屈服受 T_g 变化的影响却是很明显的。影响 σ_y 的主要因素很可能来自于剪切模量的变化，预期的模型将在10.5.1节中讨论。

10.4.2 半结晶聚合物

半结晶聚合物通常被看作是各向同性非晶区存在于片晶之间的两相混合物。晶体，尤其是那些具有全反式构象或分子链成伸展状的晶体，例如聚乙烯、聚酰胺（尼龙）和聚对苯二甲酸乙二酯等都表现出明显的各向异性。熔融结晶的聚合物通常具有球晶的形貌；螺带状片晶呈放射状分散于多晶聚集体中(Peterlin，1987；见本卷第4章)。球晶的直径通常在 2～20μm 范围内。其它相关的尺寸分别为：链轴方向的晶片厚度为10～20nm，晶片的横向尺寸约为0.1～1μm，非晶层厚度 l_a 为5～10nm。在较低的(弹性)应变下，偏应力场导致球晶以一种仿射的方式改变其形状。而屈服则引起球晶内部不均匀地变化，在晶区和非晶区中均产生不可逆的剪切形变(Samuels，1974；Schultz，1974)。与主应力轴成45°角取向的片晶束承受最大剪切应力分量的作用，通过片晶层间剪切(存在于结晶之间的非晶区的拉伸)或晶区内剪切(高分子链沿着包含共价键分子链轴的平面滑移)发生形变。形变持续地发展，直到原来的球晶转化为完善取向的微纤，这种微纤横向尺寸的数量级为100Å(Peterlin，1971，1987)。近来，有关尼龙-6(Galenski 等，1991)和聚乙烯(Galenski 等，1992)的研究给我们提供了完善的技术总结和模型，可用来评估半结晶聚合物形变过程中的形态变化。

· p. 441 ·

和玻璃态聚合物相同，塑性形变导致链轴沿拉伸方向排列，除了这种取向效应外，还有许多其它的形态变化。在此，我们将主要研究"冷拉"的规律。所谓"冷拉"指的是在高于其非晶区的玻璃化转变温度 T_g，但低于其晶区的熔点 T_m 不很远的温度下所进行的拉伸。冷拉下的形变过程伴随着稳定的成颈现象，其"自然拉伸比"$\lambda=\exp(\varepsilon_t)$，这里 ε_t 是成颈后的真拉伸应变。对由于这种类型形变所引起的结构变化已有很多的研究和综述(Samues，1974；Heisse 等，1977；Peterlin，1987)；在这里我们只回顾其中一些最突出的特征。各向同性(通常指球晶)的微观结构转化为微纤，而其结晶度通常没什么明显的变化。其晶区-非晶区的长周期 $L=l_c+l_a$ 的变化取决于拉伸温度，与未拉伸时的初始值 L 无关。在恒定温度下拉伸，晶区中的链段沿拉伸方向的取向是比较高的，虽然随着拉伸比 λ 的增加非晶区的链段也会持续取向，而结晶的横向尺寸(垂直于链轴方向)则减小。当把拉伸后的聚合物加热到熔点 T_m 以上时，样品的宏观尺寸以及拉伸前各向同性结构的绝大部分特征基本上均可恢复。这些影响的重要性将在10.5.2节中进行讨论。

半结晶聚合物有两个重要的特征温度，即非晶区的玻璃化温度 T_g 和结晶的熔点 T_m。聚合物在低于和高于玻璃化转变温度其性质有很大的差异；低于 T_g 时两组分均为固态，而高于 T_g 时非晶区组分则类似于液态。当 $T_g<T<T_m$ 时则为结晶和粘弹性流体的混合物。由于这两组分的性质有很大差别，混合物的性质强烈依赖于这两相的相对的体积分数(本卷第7章)。此外，类似液相的非晶区的力学响应对温度和拉伸速率很敏感，尤其是在正好高于其 T_g 的温度范围内更是如此。当 $T<T_g$ 时，两相(玻璃区和晶区)的力学性质相

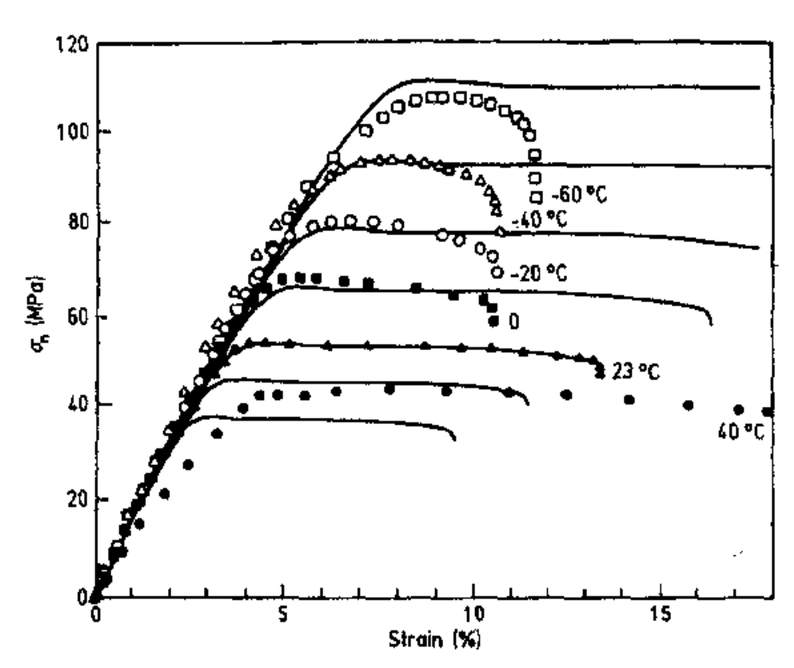


图 10-11　聚对苯二甲酸丁二酯的拉伸应力-应变曲线与温度的关系。$\dot{\varepsilon}_n=0.083/s$。图中的实线是由在 10.6.1 节介绍的非线性粘弹模型计算得到的[引自 Matsuoka(1986)]

对来说是相似的。它的性质受结晶度的影响较小，作为一级近似更接近于玻璃态。

· p. 442 ·

半结晶聚合物的另一种类型的例子是聚对苯二甲酸丁二酯，其 $T_g=87℃$，$T_m=330℃$。在图 10-11 中所示的其拉伸行为的温度依赖性与图 10-9 所示的聚碳酸酯的情况极其相似；σ_y 和 ε_y 均随温度降低而增加，而拉伸弹性模量实际上与温度无关。注意，这个“玻璃体”的屈服应变值 $\varepsilon_y\approx0.05\sim0.1$。在较低的温度下，屈服后负载的降低更明显。所有这些特征大体上与玻璃态聚合物的拉伸行为相一致(Bowden，1973；Haward，1973；Matsuoka，1986)。一般来说，在 T_g 以下半结晶聚合物的拉伸延展性很小，但在压缩或剪切的情况则可以发生大的后屈服形变。切记，屈服过程不仅涉及到晶区链而且也涉及到非晶区链。

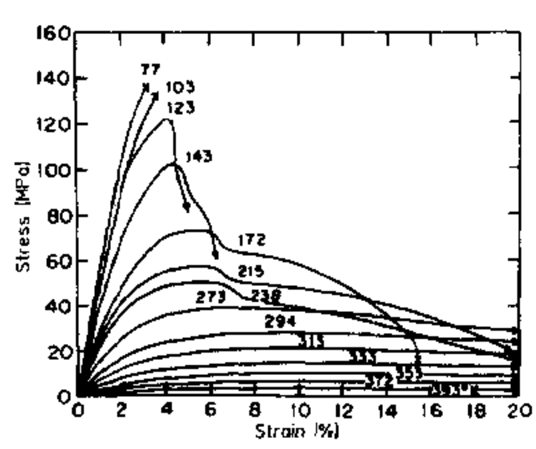


图 10-12　聚乙烯的拉伸应力-应变曲线与温度的关系。$\dot{\varepsilon}_n=3.3\times10^{-4}/s$。当 $T<100K$ 时，材料在屈服前就发生断裂[引自 Kamei 和 Brown (1984)]

在 T_g 以上半结晶聚合物的行为有很大差别。图 10-12 为高密度聚乙烯的拉伸实验结果。其最明显的特征之一是拉伸模量的温度依赖性。这是在这两相中线性粘弹过程的结果(Boyd，1985)。注意它的屈服应力相当小；在室温下 $\sigma_y\approx30MPa$，当接近 T_m 时 σ_y 降低到零。与此相对应，聚甲基丙烯酸甲酯的(压缩)屈服应力在 100℃为 50MPa，这个测试温度仅比其玻璃化转变温度低 10℃(Bowden，1973)。在足够高的温度下或低的应变速率下，由最大负载或 σ_n 判定的屈服应变值 ε_y

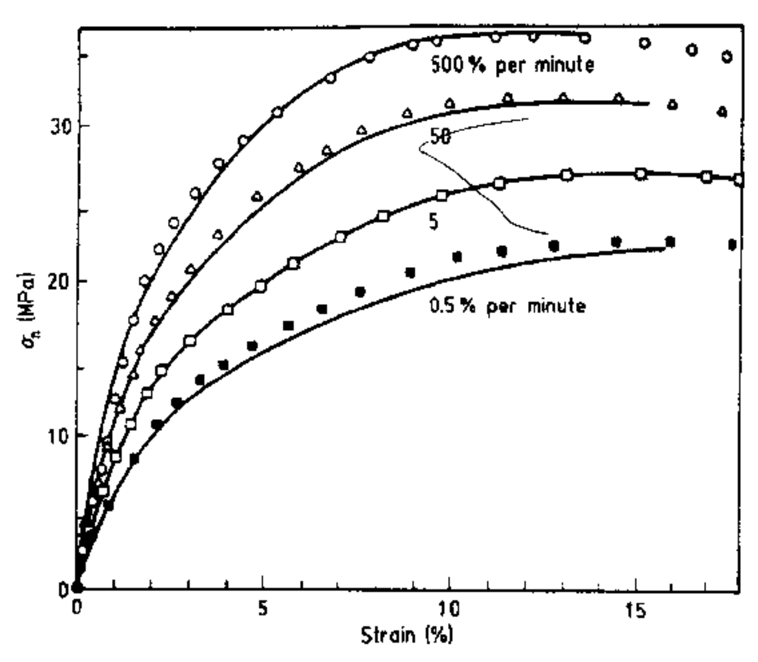


图 10-13　聚乙烯在 25 ℃拉伸的应力-应变曲线与温度的关系。图中的实线是由在 10.6.1 节介绍的非线性粘弹模型计算得到的[引自 Matsuoka(1986)]

可达到 0.2。降低温度会使得屈服应力增加，负载下降的锐度增加，以及 ε_y 减小。对玻璃态聚合物而言，这些影响中的前两种情况普遍存在，而屈服应变的减小只是在接近其 T_g 温度时才发生(见图 10-10)。当温度从高温接近 T_g 时，其拉伸延展性消失(对于线性聚乙烯约为 160K)。从图 10-12 的曲线中可以看出，只有在高于 240K 的温度下才能实现伴随着稳定的细颈生长的“冷拉”。应变速率的影响基本上与温度的影响存在着等效性(图 10-13)，即较高的 $\dot{\varepsilon}_0$ 与较低的温度等效。

• p. 443 •

可以使用不同的方法来改变半结晶聚合物的结晶度，既可以通过改变冷却速率、又可以通过加入共聚单体，还可以通过在链上引入不规则基团的方法来实现。聚乙烯及其无规共聚物结晶度的影响已得到广泛的研究，这些研究中的大部分是在室温下进行的。增加结晶度可增加其屈服应力(图 10-14)和负载下降的锐度，同时伴随着细颈的形成(Popli 和 Mandelkern，1987；Crist 等，1989)。聚乙烯的拉伸屈服是外力作用的结果；与玻璃态聚合物相反，不存在应变软化和真应力的降低(Meinel 和 Peterlin，1971；G'Sell 和 Jonas，1979；Coates 和 Ward，1980)。使成颈稳定的应变硬化很明显地存在。一个令人感兴趣的结果是低结晶度共聚物的应变硬化速率最

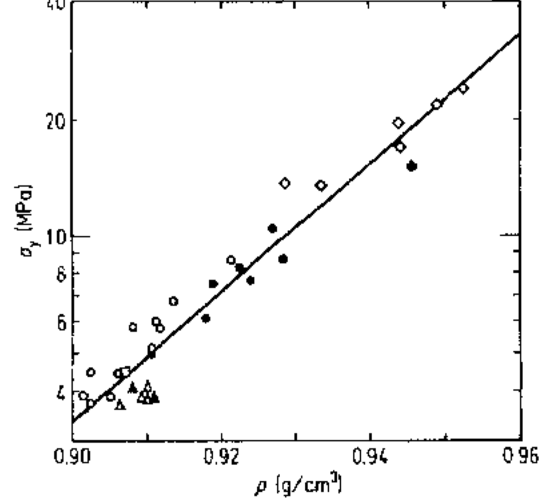


图 10-14　聚乙烯及其无规共聚物的拉伸屈服应力与密度 ρ 的关系。在全部测量的密度区域中，结晶度 α 范围从 0.35 到 0.70，结晶层厚度 L 范围从 4～27.5nm。◇，◆线性聚乙烯；●，○，短支链聚乙烯；△，▲，□短长支链聚乙烯[引自 Crist(1989)]

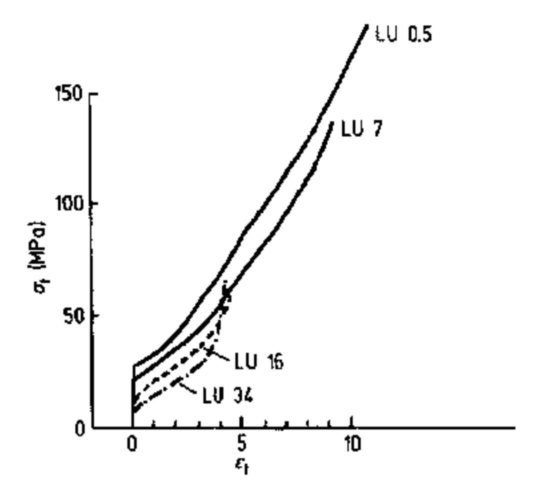


图 10-15 聚乙烯及其共聚物在室温下测量的真应力-真应变曲线，试样的命名给出每 1000 个 C 原子中的短支链的数目，密度范围从 0.918g/cm³(LU 34) 到 0.961g/cm³(LU 0.5)[引自 Meinel 和 Peterlin(1971)]

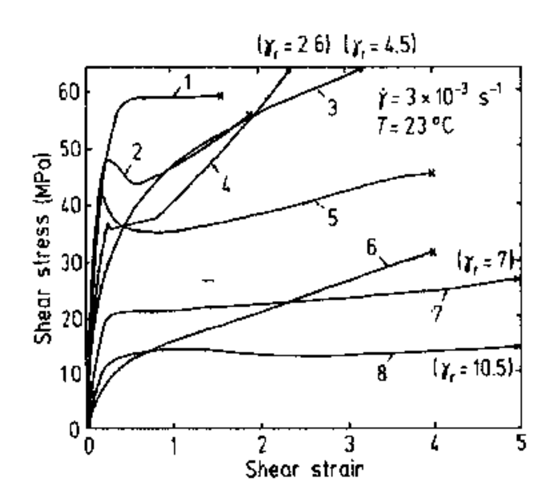


图 10-16 室温下几种聚合物的剪切应力-应变曲线。(1)聚甲醛，(2)聚甲基丙烯酸甲酯，(3)尼龙-66，(4)聚碳酸酯，(5)聚氯乙烯，(6) 聚丁烯-1，(7) 聚丙烯，(8)聚乙烯[引自 G'Sell 等(1983)]

大，如图 10-15 所示。在超高分子量的聚乙烯(其结晶度也低于 50%)中也存在类似的结果(Meinel 和 Peterlin，1971)。半结晶聚合物的应变硬化将在 10.6.2 节中讨论。

半结晶聚合物跟玻璃态聚合物有显著的不同，其应变硬化与形变类型有关。G'Sell 等(1983)测量了很多种聚合物的剪切应力-剪切应变关系，如图 10-16 所示。每一种玻璃态聚合物在剪切应力作用下发生屈服的同时伴随着应力下降(应变软化)，其后又发生应变硬化。半结晶聚合物在剪切应力场中不存在应变软化，这与其拉伸行为相一致(见图 10-15)。然而，从上面的结果中我们可以看到，无论是聚乙烯还是聚丙烯在屈服后的剪切形变中都观察不到应变硬化。既然这两种材料在拉伸时都伴有稳定的细颈扩展，其拉伸过程中应该发生明显的应变硬化；在图 10-15 有关聚乙烯的实验非常清晰地表明了这一点。在拉伸和剪切应力场中不同的应变硬化特征将在 10.6.2 节中讨论。

· p. 444 ·

如果体系在接近于其非晶区的玻璃化转变温度区域进行测试，增塑剂可能会对半结晶聚合物的形变行为产生明显的影响。尼龙-6 是一个典型的例子，干燥状态下其 T_g=75℃，在 50%的相对湿度下达到平衡时(含水量约为 3%)T_g=20℃。通过加入一定数量的起增塑作用的水，在室温的拉伸屈服应力从 80MPa 降低到 44MPa(Bonner 等，1973)。在这样的聚合物中加入增塑剂相当于提高了变形温度(见图 10-12，在 $T \leqslant 172K \approx T_g$ 时，温度对聚乙烯屈服强度有极大影响)。

10.4.3 共混物和嵌段共聚物

多组分聚合物体系有着重要的应用价值，它们中的大多数均包含两种以上相态。对这些混合材料的研究不像上述单组分体系那样深入。Manson 和 Sperling(1974)对早期的工作作了极好的总结。

多相聚合物-聚合物体系一个曲型的例子是橡胶增韧的聚苯乙烯。加入 0.1 体积分数

的直径约为 1μm 弹性颗粒(如聚丁二烯),会显著地降低其屈服应力和增加韧性。未经改性的聚苯乙烯在很低的拉伸应变下就产生银纹从而导致断裂,而橡胶改性的聚苯乙烯可以拉伸到接近 50%。Argon 和 Cohen(1989)证明这种宏观的应变归因于在玻璃态母体和比较柔顺的包合体之间的交界面上形成大量银纹;形成银纹的效率可根据颗粒大小和相对的弹性模量来计算。银纹化应变可以使应力释放从而阻止或延缓了断裂的发生。聚苯乙烯-聚丁二烯体系另一个重要特征是橡胶分子对母体的增塑作用,在静张力下橡胶分子可溶解于聚苯乙烯中。

· p. 445 ·

其它二元体系的行为就没有这样容易理解。大多数聚合物-聚合物共混物在宏观上是相分离的,只是在界面上才有有限的互溶性。这种共混物的屈服(或断裂)应力一般低于其组分性质线性加和的预期值。这种共混物界面的临界作用可以使用热力学参数模拟。Pukánsky 和 Tüdös(1990)通过界面的表面能计算了应力从一相传递到另一相能力。这种近似可以很好地用于评估在不相溶体系中力学强度对组分的依赖关系,从而进行材料设计。这种方法也可预期均相(相溶)共混物的性质,可能是因为宏观的试样也可含蓄地作为"界面"处理。Chow(1990)采用一种完全不同的办法来处理在玻璃态相溶的共混物体系中 σ_y 对组分的依赖性。玻璃态通常被认为是链之间相互作用的非平衡态,其过量的引力可以表示为比容的最小值或中间组分屈服应力的最大值。Chow 的理论把体积的非加和性与增高的屈服强度有机的关联起来。

对于那些嵌段长度很大的三嵌段共聚物来说,界面强度没起什么作用。在这种共聚物中,由共价键键合而成的主链穿越于尺寸大约为 10nm 的微区之间,微区的大小取决于嵌段的尺寸或链段的长度。在一个大的体积分数和形态范围之内,把玻璃态和高弹态的嵌段结合在一起是可能的(本卷第 1 章和第 6 章)。这方面最有趣的实例是含有大量橡胶性物质的热塑性弹性体。这些热塑性弹性体具有一些独特的力学性质,Kawai 和 Hashimoto(1979)对苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物体系的研究就是这方面的一个实例。由溶液浇铸而成的这种嵌段共聚物形成相当完美的聚苯乙烯($T_g=100$℃)和聚丁二烯($T_g=-90$℃)交替排列的层间结构,每层厚度大约为 25nm。这种材料在 $\sigma_y=5$MPa,$\varepsilon_y=0.05$ 时发生拉伸屈服,同时伴随着细颈形成。从定性的角度看,与玻璃态聚合物或半结晶聚合物的行为相似。然而,其应变大部分是可恢复的,应变值可以从 $\varepsilon_n=3.5$ 恢复到 $\varepsilon_n=0.2$(恢复率为 94%),且伴有明显的滞后现象。这种回缩性是由弹性组分贡献的。其屈服机理尚没有确定,但已知屈服后的拉伸过程会使"刚性"的聚苯乙烯层被旋转和剪切而变小。这种拉伸过的材料在 60℃热处理几分钟后即可恢复其初始的形态(可能也包括力学性能)。嵌段共聚物的拉伸行为近似于用来处理不均匀塑性形变的非线性弹性模型(10.6.3 节)。

10.5 聚合物屈服的基本性质

宏观的屈服需要材料局部剪切位移的形成以及建立新的链段间的结合,如图 10-1 所示。无论是在玻璃态聚合物内还是在半晶聚合物内这一过程均能在以秒计的短时间内完成,就像 10.4 节中的应力-应变曲线所示,对于这种(无应力)链段在无法有效运动的温度下的重排,存在着两大类解释。一种解释认为,材料受到应力后,转变为"液体"状态,然后

“熔化”的链段迅速适应所施应力，并固化。第二种解释运用各种分子机理来说明在应力作用下的固体中分子链快速重排的过程。

• p. 446 •

10.5.1 玻璃态聚合物

Bowden(1973)，Ward(1983)，kinloch 和 Young(1983)分别发表过关于玻璃态聚合物屈服机理研究工作的综述。最早的思想产生于机械功使样品升温至 T_g 以上，或由于膨胀应变产生的自由体积使 T_g 下降到测试温度以下的研究工作中。在上述任何一种情况下，受到应力的玻璃态聚合物中的链段均会很快伸展。然而上述两种情况仅在一定条件下才能发生，它们不是玻璃态聚合物应力屈服的根本原因。施加于聚合物的机械外力所产生的热效应一般即使在绝热的情况下，也不足以使试样升温至 T_g，即便在聚合物由于外力作用达到形变极限时也是如此(Haward，1983)。在低剪切速率或者使用很薄的试样(以便严格的保持试样内部和表面等温，$T<T_g$)的实验中，屈服仍然会发生。在拉伸试验中，宏观的试样体积以系数 $\varepsilon_n(1-2\nu)$ 增大，如果它恰恰等于材料自由体积的增大，随实验的进行，自由体积分数便会达到 WLF 方程或者 Doolittle 方程(Williams 等，1955)所给出的 T_g 转变临界值。根据这一机理，通过对材料施加一个临界应变，可以使聚合物的 T_g 降低到试验温度 T_d，结合弹性模量可确定聚合物的屈服点(Knauss 和 Emri，1987)。这个处理塑性形变的理论依赖于宏观体积的变化等于自由体积的变化这一前提假设，有一个最主要的不足之处，就是无法用来解释材料的剪切屈服(等体积)和压缩屈服(体积收缩)。

第一种克服这些困难的理论基于 Eyring 的绝对速率理论(Bowden，1973；Argon，1975；Ward，1983)。这一理论认为，屈服被描述成粘性流动。在外加应力的作用下，局部剪切位移(类似于图 10-1)所需克服的活化位垒会下降。在剪切速率为 $\dot{\gamma}$，剪切应力为 τ(相当于流动应力或屈服应力 τ_y)的力学试验中，应变速率由下面方程给出：

$$\dot{\gamma} = \Gamma \exp\left(\frac{-\Delta H + v^{*}\tau_y}{kT}\right) \tag{10-6}$$

式中 Γ 是基本速率因子，ΔH 为 $\tau=0$ 时的流动活化能，v^{*} 是活化体积，k 是玻尔兹曼常量，方程(10-6)假设 $v^{*}\tau \gg kT$，这意味着与剪切变形相反的回复过程忽略不计。

这一理论描述的屈服应力的温度和应变速率依赖性，以及在 0K 时唯象的剪切应力 τ_0 如下述公式：

$$\tau_y = \tau_0 + \frac{2kT}{v^{*}}\ln\left(\frac{\dot{\gamma}}{\Gamma}\right) \tag{10-7a}$$

$$\frac{d\tau_y}{d\ln\dot{\gamma}} = \frac{2kT}{v^{*}} \tag{10-7b}$$

$$\tau_0 = \frac{2\Delta H}{v^{*}} \tag{10-7c}$$

活化体积 v^{*} 可以通过实验测量的 τ_y 对应变速率 $\dot{\gamma}$ 的依赖关系从公式(10-7b)得出，参数 Γ 和 ΔH 可以由 τ_y 和温度的依赖关系得出，无热应力 τ_0 正比于 ΔH，它的物理意义是链段间的重组能垒。

• p. 447 •

Eyring 模型说明了玻璃态聚合物屈服的许多特征，尤其是温度升高使屈服应力的降

低[式(10-7a);$\ln(\dot{\gamma}/\Gamma)<0$],以及应变速率升高使屈服应力值的升高[式10-7(b)]。这一理论的基本前提就是玻璃态聚合物的屈服和塑性形变是由于粘性流动引起的,而这种粘性流动是由于外加应力以及材料内部的热涨落共同活化的。虽然v^*被认为是几个重复单元的尺寸,但是上述模型中动力学参数的物理意义却难以解释。Bowden(1973)和Ward(1983)曾经探讨过Eyring模型的这些参数以及其它方面的问题。

基于外加应力及热涨落,Argon(1973,1975)曾经对玻璃态聚合物的屈服建立了一个更加具体的模型。这个理论认为,分子链相互贯穿的玻璃态聚合物的局部剪切位移能够通过长度为z的链段向主拉伸方向旋转来描述。旋转由于生成扭结对而终止,相对于链段方向每一个扭结对的弯曲角度$\omega\approx2$ rad。选定的ω值和价键角115°是一致的,这是基于在主链中绕单键的旋转是使分子链变形最可能原因这一前提的。从这个意义来说,扭结对类似于一个曲柄障碍,总应变与$\pi a^2\omega^2 z$成正比,这里a是一条分子链或链的协同变形束的半径。Argon曾经计算出了尺寸为z的扭结对生成的净能ΔU。每个扭结对是施加应力τ于具有剪切模量G和泊松比ν的弹性介质时生成的,和Erying模型类似,扭结对形成的阻力是分子间的相互作用力。ΔU包括扭结对的内能以及扭结对与扭结对之间的能量,随着对体系作功,在外加应力τ作用下发生塑性形变而生成尺寸为z的扭结对,ΔU逐渐减少,而随着扭结对尺寸z的逐渐增大,它将达到最大值。ΔU^*的最大值是生成稳定扭结对的活化位垒,即生成扭结对尺寸超过临界尺寸z^*的位垒。

当热涨落幅度超过应力依赖的活化能位垒$\Delta U^*(\tau)$,材料因此以一定速率产生扭结对时,屈服就要发生,宏观的应变速率由下式决定:

$$\dot{\gamma} = \Gamma\exp\left[\frac{-\Delta U^*(\tau_y)}{kT}\right] \tag{10-8}$$

在这个公式中,外加应力(等于屈服应力)与Eyring方程(10-6)的方式类似,使得活化能$\Delta U^*(\tau_y)$变小,达到这个特定的应变速率所需的剪切应力为

$$\tau_y = \tau_0\left[1 + \frac{16(1-\nu)}{3\pi G\omega^2 a^3}kT\ln\left(\frac{\dot{\gamma}}{\Gamma}\right)\right]^{6/5} \tag{10-9}$$

式中非热剪切应力τ_0为

$$\tau_0 = \frac{0.077G}{1-\nu} \tag{10-10}$$

从上述可以看出,Argon的扭结对成核模型(式10-9)和Eyring的模型(式10-7a)中,应力τ_y都有类似的温度和应变速率依赖性,指数分别是1.2和1.0。

Argon(1973,1975),Argon和Bessonov(1977),Yamini和Young(1980)曾经用扭结对成核模型解释了一些玻璃态聚合物τ_y的温度依赖性。式(10-9)和(10-10)仅需要两个校正参数,即频率因子Γ和乘积ω^2a^3(或者a^3,因为$\omega=2$),但需要G和ν是温度的函数。模型和实验数据吻合得非常好,从上述公式导出的参数$\Gamma\approx10^{13}\text{s}^{-1}$,有效链半径$a$约为单链半径$a_0$的0.8~3倍,均是很合理的。根据弹性剪切模量$G$,这个模型能够导出绝对剪切应力,当以一个有代表性的泊松比$\nu\approx0.38$(Brown)代入式(10-10),$T=0$K时的非热应力就变成了

• p. 118 •

$$\tau_0 = \frac{0.077G}{1-\nu} \approx 0.12G \tag{10-11}$$

只要有低温的 τ_y 和 G 值，这一公式就可对扭结成核模型进行进一步验证。

Bowden 和 Raha(1974)对于屈服过程的应力和热活化，曾经提出过第三种模型。这一模型按照单元剪切形变能量学的观点，认为在剪切应力 τ 和热能 kT 的共同作用下，材料内部形成并生长了半径为 R 的位错环。为了和由紧密堆砌的原子结晶所预期的最大剪切强度

$$\tau_0 = \frac{G}{\pi\sqrt{3}} = 0.184G \tag{10-12}$$

相一致，未知的位错环核心半径 r_0 由 $3^{0.5}b/\mathrm{e}$ 代替(b 是位错伯格斯矢量的模量，e 是自然常数)，从这种理论可以估算出成核活化位垒

$$\Delta U^* = \frac{Gb^2R^*}{4}\ln\left(\frac{2R^*}{b\sqrt{3}}\right) \tag{10-13a}$$

由此可知位错环的临界半径为

$$R^* = \frac{Gb}{4\pi\tau_y}\left[\ln\left(\frac{2R^*}{b\sqrt{3}}\right) + 2\right] \tag{10-13b}$$

但是，由式(10-13a)和(10-13b)并不能得出 τ_y，为了符合在特定应变速率 $\dot{\gamma}$ 下 τ_y 对温度依赖关系的实验结果，该模型通过校正伯格斯矢量 b 以及 $\Delta U^*/(kT)$来进行拟和，一般选择 $50kT$ 作为临界活化位垒(Bowden 和 Raha，1974)，这样仅剩一个可处理参数 b 了。如此选择活化位垒 ΔU^* 使得方程具有了应力 τ_y 的拉伸速率依赖性。

必须强调的是，Bowden 和 Raha 并不同意在高分子中存在着经典的位错，但他们的模型暗示在特殊的线性相关微区中，基元的剪切位移是存在的，它们相互靠近而形成位错环，其于位错模型的构型能量描述不是建立在适用于结晶的微观机理上的。位错理论对于描述聚合物的连续处理过程很有指导意义。远区弹性效应过程由模量 G，伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 来描述，除了位错环的核心半径值，它的本质是不需要考虑的。晶体中，由于结构周期性特征，伯格斯矢量有一个确定的长度。对于玻璃态聚合物，在式(10-13)中的伯格斯矢量被认为是剪切形变平均步长，从中得出的量 b 被认为是高分子链上重复单元的长度(Bowden 和 Raha，1974；Yamini 和 Young，1980)。

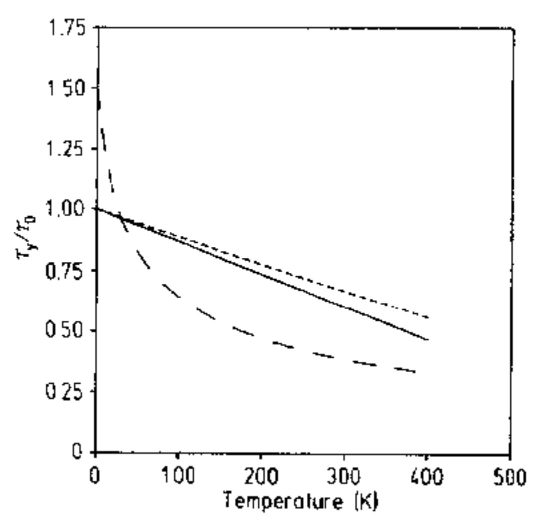


图 10-17 通过 Eyring 模型(---)，扭结对成核模型(—)，位错环成核模型(— —)计算得到的屈服应力的温度依赖关系。所用参数适用于聚甲基丙烯酸甲酯的压缩屈服

• p. 449 •

图 10-17 是三种热活化屈服模型的比较，计算出的应力 τ_y 由方程(10-10)的非热屈服应力 τ_0 归一化。对于 Bowden-Raha 模型，这个值大于 1，因为归一化因子比式 10-12 定义的 τ_0 要小，τ_y 和 τ_0 值基于聚甲基丙烯酸甲酯的压缩屈服。在式(10-7a)中，取 $\dot{\varepsilon}\approx10^{-3}/\mathrm{s}$，$\Gamma\approx10^{13}/\mathrm{s}$，$v^*\approx1.75\times10^{-2}\mathrm{m}^3$(Bowden，1973)，$\tau_0=0.43\mathrm{GPa}$(Brown，1983)；在式(10-9)中，取 $\Gamma=10^{13}/\mathrm{s}$，$\omega^2a^3=1.95\times10^{28}\mathrm{m}^3$(Argon，1973)，$G=3.0\mathrm{GPa}$，$\nu=0.34$(Brown，1983)；在式(10-13a)，(10-13b)中，取 $b=$

2.7×10^{-10}m；$\Delta U^*=50kT$(Yamini 和 Young，1980)，$G=3.0$GPa。图(10-17)仅仅比较了与克服活化位垒的热涨落有关的 τ_y 内在的温度依赖关系。实际上 τ_y 的温度依赖性在扭结对模型和位错环模型中更加明显，因为在更高的温度下剪切模量 G 将下降。与之类似，Eyring 模型中的活化体积 v^* 随温度的升高将降低，因此使 τ_y 值比图 10-17 所示的值要小得多。

如上所述，Eyring 和 Argon 模型所得结果之间的区别是很小的，以致于难以区分，但是扭结对模型不仅得出了 τ_y 的绝对值，而且还导出了它和实测弹性模量一致的温度依赖性关系，并得出分子参数。对于聚甲基丙烯酸甲酯，固定参数 $a=3.7\times10^{-10}$m 恰等于它的单链半径，当然对于其它聚合物，这个参数有不同的相对值(Argon 和 Bessonov，1975)。Eyring 模型说明，从活化体积来看，τ_y 几乎具有相同的温度依赖性，在聚甲基丙烯酸甲酯中，此活化体积约等于十二个重复单元的尺寸。v^* 的物理意义还不清楚。与其它模型不同，在位错环模型中，温度的影响是非常大的，特别是在低温区，曲线急剧下倾，但是由于在低温区域获得数据很困难，因此这个特征在实验上尚未观察到。该模型计算出的 300K 时的屈服应力 τ_y 显著低于其它模型，这是因为当设定 $b=2.7\times10^{-10}$m 时(Bowden 和 Raha，1974)，模量 G 的温度依赖性被忽略了。如果伯格斯矢量增加 40%，高温下的 τ_y/τ_0 值便可调整至～0.6，这仍然接近聚甲基丙烯酸甲酯单体单元的尺寸。此处还可以比较应力和应变速率($d\tau_y/d\ln\dot{\gamma}$)的关系。Eyring 模型给出的该比值是 4.6MPa[恰恰是实验值，见式(10-7b)]，扭结对模型给出的该比值是 3.2MPa，位错环模型是 2.0MPa，以上的温度条件均为 300K。当剪切模量 G 降至室温值时，Eyring 模型和 Argon 模型一致性将会改善。

• p. 450 •

Eyring 的处理仅仅是从唯象学的角度，他认为在材料变形时内部变化都是均匀的；对于内在屈服和应力软化，并没有涉及独特的机理。Argon 模型是基于如上所述的分子学基础之上的。形变是球形周际对称的，并且不可能发生应变软化。当具有临界尺寸 z^* 的链段发生旋转，因为尺寸大于 z^* 的扭结对的分离，材料就不会造成进一步的应变。额外发生的应变是由于克服了同样的能垒而生成了更多的扭结对产生的。另一方面，位错理论预期塑性形变是不均匀的，并且限定在位错环内部，直径能够生长至几微米。单位位错核的应变值并未测得。Argon(1973，1975)，Bowden 和 Raha(1974)均按他们各自的模型考虑了应变软化是如何进行的，但是他们提出的假设并没有用来解释实验数据。

上述三种玻璃态聚合物屈服模型均基于外加应力改变了分子间相互作用这一原理。Robertson 曾经提出一种完全不同的机理(1966)，这就是均匀形变模型，类似于 Eyring 的方法，但这种方法认为施加应力使链的分子内能增加，链可以有高能(弯曲)，低能(未弯曲)旋转态。受应力链具有这种额外能量后，便会以特定速率流动，但是对于未受应力链，这个流动速率只能认为是在虚拟温度 $\theta>T_g$ 下才能具有的。固体行为类似于牛顿流体：

$$\tau_y=\eta(\theta)\dot{\gamma} \tag{10-14}$$

粘度 η 的 θ 温度依赖性由 WLF 经验方程得出，不需要校正参数(Williams 等，1955)；选取普适常数 $C_1=17.44°$，$C_2=51.6°$，玻璃化转变特征粘数 $\eta(T_g)=10^{13.6}$Pa s。这个模型取得了显著成功，说明了 τ_y 的绝对值由两个因素控制，恰恰就像它的温度依赖性和应变速率依赖性一样。而且这个模型在 T_g 附近 80℃具有更好的精确性。Argon 和 Bessonov(1977)曾经讨论过低温下 Robertson 模型的不足，从图 10-18 的比较可以看出，在接近 T_g

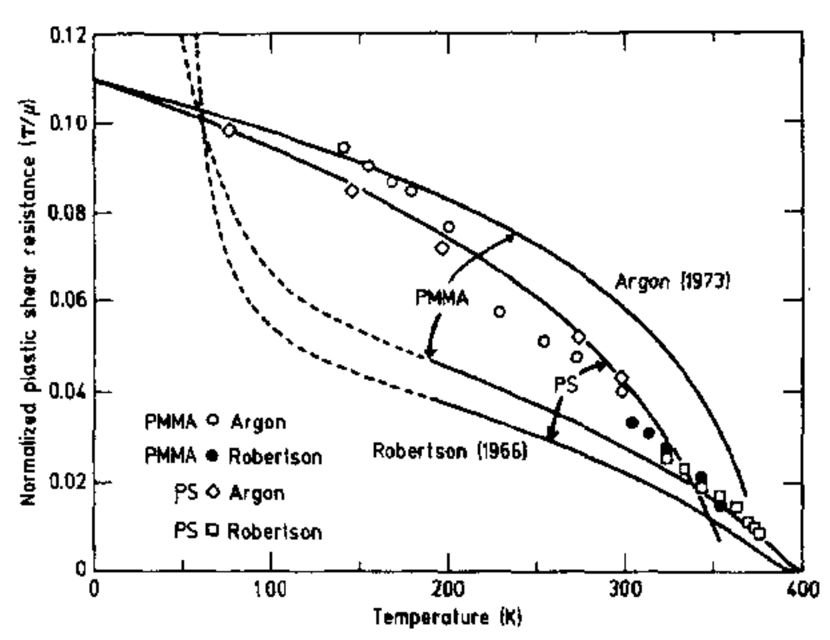


图 10-18 聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯的归一化剪切屈服强度与温度的关系。0K 时的剪切模量 G 以符号 μ 代表。曲线由扭结对(Argon,1973)和分子内弯曲能(Robertson,1966)模型得出[引自 Argon 和 Bessonov(1977)]

的时候,Robertson 模型似乎优于扭结对模型,然而 Argon 的扭结对模型在更低的温度更能体现材料的性能,但在 T_g 附近就不行了。这两种模型的不同是因为各自取的参比态不同,Argon 模型以 $T=0$K 时的剪切强度 τ_0 为基准,而 Roberston 模型以 T_g 时的流动应力为基准。

Brown(1983)认为,对于玻璃态聚合物 0K 时的最大剪切屈服应力 τ_0 有平行的三种基本形变机理起作用,占支配地位的是经典的链段间的剪切力,如图 10-1 所示。产生流动或者屈服的临界应力估计是 $\tau_0=(0.064-0.092)G$,与六种聚合物 τ_y 实验外推至 0K 所得平均的 $\tau_0=(0.074\pm0.03)G$ 是比较吻合的。

• p. 451 •

玻璃态聚合物的屈服应力与理论估计值非常接近,实验得到的非热屈服应力 $\tau_0\approx 0.074G$ 与 Brown 估计的值相一致,仅仅比复杂的扭结对模型的预期值低 40%(式 10-11)。在位错环模型(式 10-12)中 τ_0 的定义虽然较为任意,但是它所预期的值也仅比实验值大 2.5 倍;这样的差别可以通过设定一个较大的位错核半径 r_0 来修正,并不会影响这种分析的其它特征。但是如(图 10 17)所示这种模型极强的温度依赖性,使它不可能正确地描述玻璃态聚合物的应力屈服。注意到图 10-17 中 Argon 和 Eyring 模型的结果,在温度为 350K 时,由于热活化仅仅使 τ_y 降低了 45%,因而屈服发生时,屈服应力是理论值的 50%以上,但是由于材料参数 G,ΔH 和 v^* 的温度依赖性,使得在图 10-18 中,τ_y 降低幅度较大。另一个玻璃态屈服接近理论值的证据是屈服应变很大,$\varepsilon_y\approx 0.1$(见 10.4.1 节)。将这个值转换成剪切应变,可以得到 $\gamma_y=\sqrt{3}\,\varepsilon_y\approx 0.17$,这与图 10-1 的基本剪切模型所得值 $\gamma_y=0.25$ 相差不大。

本节的讨论基于剪切形变是由于应力(和热能)克服了链段间相互作用力而产生的,接近 T_g 时,弹性能量位垒下降非常迅速,这使得对 τ_y 的估计值偏低,而在这一附近区域,

Robertson 的分子内模型与实验结果较符合。

10.5.2 半结晶聚合物

半结晶聚合物由于内部有各向异性的片晶区、非晶区以及晶区-非晶区的界面区，因而体系形变过程复杂，对它的屈服机理研究遇到了很大的困难。大多数的研究工作都是针对聚乙烯和聚丙烯的。它们在室温下，非晶区处于 T_g 以上，材料具有很大的延伸率($\varepsilon_n \geqslant 4$)，在这样高的延伸率下，刚性和强度均显著增加。对于这种相区组成复杂的材料，按一级近似考虑，是不存在类似于液体的非晶区屈服的，而是由应力引起材料的弹性或粘弹性应变。这种简化和实验观察聚乙烯的拉伸和剪切弹性模量主要由非晶区组分的柔量决定是一致的，这意味着材料小应变过程对外力的响应可以由一系列模型近似处理(Boyd，1983；Crist 等，1989，本卷第 7 章)。

• p. 452 •

人们花了很长时间才认识到，形变温度 T 在 $T_g<T<T_m$ 时(见图 10-14 中的例子)，随着结晶分数 α 的增加，半结晶聚合物屈服应力增加。一系列的试验表明(Baltá Calleja，1985；Popli 和 Mandelkern，1987；Crist 等，1989)与半结晶聚合物的屈服应力直接相关联的量是片晶厚度 l_c，它的值随结晶历史或共聚单体的存在而变化。

就像玻璃态聚合物屈服理论一样，对屈服应力和片晶厚度的关系，存在着两大类不同的解释。Juska 和 Harrison(1982)，Popli 和 Mandelkern(1987)认为，半结晶聚合物屈服的主要机理是部分或局部的熔融，然后熔融链伸展，随后重结晶。由于局部应力集中而增加的粘性摩擦热首先使最薄最不稳定的片晶熔融。熔融的链在外加应力作用下伸直，重结晶为取向态微纤的形态。这一过程持续到原来的球晶全部转化为取向态微纤。这个相态转变模型能够定性的说明屈服应力 σ_y 随片晶厚度 l_c(或者结晶度；图 10-14)增加而上升，以及随温度升高而降低的原因(图 10-12)。但这一观点并没有进一步定量给出一定试验温度下，一定的片晶厚度 l_c 的材料屈服应力 σ_y 的绝对值，对于屈服应力对应变速率、片晶厚度、形变温度的依赖关系也未作说明(图 10-13)；大应变速率会增加绝热热量，按照上述理论应使材料更容易熔融并且降低屈服应力值 σ_y，但试验观察恰恰与此相反(见图 10-13)。

Popli 和 Mandelkern(1987)全面总结了支持屈服的局部熔融和重结晶理论的试验依据。这里，我们必须强调的一个典型证据是，在平面压缩应变(Bessell 和 Young，1974)，固态挤出(Chuah 等，1986)以及单轴拉伸过程试验中，观察到的长周期 $L=l_c+l_a$ 是形变温度 T_d 的函数，而对于各向同性聚合物，拉伸之前 L 却基本上不依赖于 T_d(Peterlin，1971)。在这些实验中长周期 L 随形变温度 T_d 升高而下降充分说明形变应力使链段位移类似于熔融。Chuah 等(1986)称它为“准流动”，并且指出在聚乙烯伸直链结晶(与折叠链片晶恰恰相反)中不存在这一过程。类似这种准熔融的过程在 Peterlin(1965)的经典模型中称为“取向微纤转变”(图 10-19)。

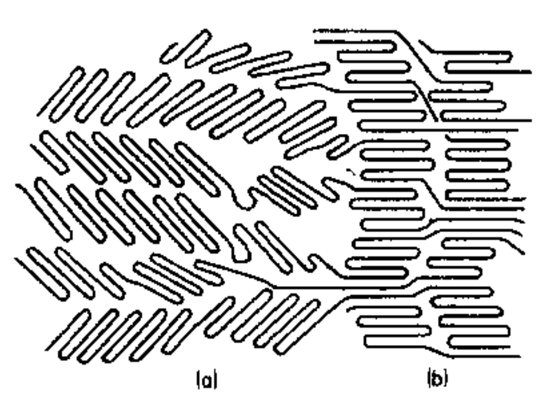


图 10-19 半晶聚合物拉伸时，从片晶(a)到微纤(b)形态的转变模型[引自 Peterlin(1965)]

Phillips 和 Philpot(1986)曾给出了聚乙烯室温拉伸时 5～10μm 微区的熔融电镜照片，这证明了 Popli 和 Mandelkern(1987)的局部或部分熔融假设。

含氘的聚乙烯和普通聚乙烯混合体的小角中子散射(SANS)实验同样证明了准熔融模型，这类实验依赖于两种同位素聚乙烯在结晶过程中分离的趋向，虽然统计意义上的共晶在熔融态迅速淬火时是可以得到的。Wu 和 Wignall(1985)，Wu 等(1992)曾经广泛的考察了室温下平面压缩应变前后这种簇形的混合体。他们通过测量 SANS 在 0°角的绝对散射强度，发现在塑性形变后同位素分离的量降低了 5 倍，这证实了一定数量的同位素混合物的分离。散射强度的下降在屈服时开始，并随着进一步的形变持续下降，因此从散射强度和"簇尺寸"方面考虑，人们必然会认为，在形变过程中同位素分子链的混合是由于在形变过程中晶片发生了熔融。Sadle 和 Barham(1990a，b)研究了室温或高于室温的聚乙烯同位素混合体的抗张拉伸过程的小角中子散射(SANS)实验，他们考察拉伸屈服过程中线团的回转半径或簇尺寸发生的变化，而不是确切的散射强度值。他们发现，当试样在严格限定的温度区间 65℃到 95℃拉伸比 $\lambda\approx7$ 的实验中，在临界温度以上，得到了材料熔融再结晶的证据；这一临界温度随试样分子量(64 000～350 000g/mol)增大而升高，并指出当试样在室温下拉伸比为 $\lambda\approx7$ 的抗张拉伸实验中不会发生熔融和再结晶，或者 $T_d\leqslant118$℃时，甚至进一步拉伸至 $\lambda\approx40$ 也同样不会。这两组小角中子散射(SANS)实验各自支持略有不同的熔融再结晶理论，还不知道这些差异是由于不同的形变模型还是小角中子散射(SANS)实验的不同所致。

另一种熔融或相转变模型，是基于处理结晶塑化过程的传统方法，这一过程包括应力引发结晶-结晶形变，生成孪晶和滑移，Bowden 和 Young(1974)，Young(1979)，Saraf 和 Porter(1988)曾经对这一理论进行了综述。在这一理论中，首要的考虑是由共价键组成的链在($hk0$)晶面上的滑移，这种滑移无论是沿链轴[001]还是沿横向[$uv0$]均能发生。对于晶体结构，通常可以假设链轴是沿晶轴[001]方向。Peterlin 模型倾向于认为聚合物为获得大的宏观应变并转变为微纤态最可能的机理是($hk0$)面沿[001]方向的滑移(图 10-19)。而且这一剪切机理能定量地给出屈服应力 τ_y，针对不同宏观织构的滑移体系，它都给出了很精确的值(Bartczak 等，1992b；Lin 和 Argon，1992)。

从($hk0$)晶面[001]方向的滑移和实验中聚乙烯 5～30MPa 的屈服应力之间的关系，人们建立了位错核模型。Shadrake 和 Guiu(1976)计算了在厚度为 l_c 的片晶中[001]方向的螺旋型位错与自由($hk0$)面或[001]方向另一个螺旋型位错之间的相互作用能量，整个体系的变化如图 10-20 所示，在剪切力 τ 的影响下，尺寸为 u 的剪切区生成能为净能 ΔU，它由 τ，l_c，($h\ k0$)面上的剪切弹性模量 G，伯格斯矢量 b(也就是主链方向的结晶 c 轴)，以及位错核半径 r_0 共同决定。这个模型是以与 Bowden-Rahad 位错环模型相似的方式发展起来的(10.5.1 节)，产生临界尺寸为 u^* 的剪切区的成核位垒为

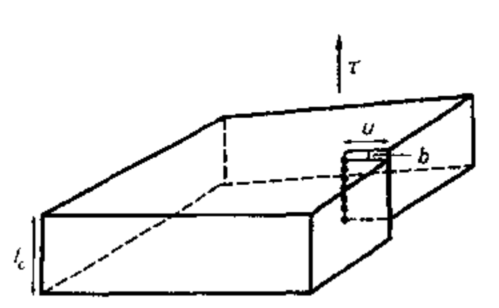


图 10-20　在厚度为 l_c 的片晶中，尺寸为 u 的[001]方向螺旋型位错核的示意图。图中，伯格斯矢量 b 的量值被夸大了[引自 Crist 等(1989)]

$$\Delta U^*=\frac{Gb^2l_c}{2\pi}\left[\ln\left(\frac{u^*}{r_0}\right)-1\right] \tag{10-15a}$$

· p. 454 ·

由于热涨落产生尺寸为 u^* 的稳定核所需的屈服应力为

$$\tau_y = \frac{Gb}{2\pi u^*} \tag{10-15b}$$

式中 u^* 是由公式(10-15a)定义的。

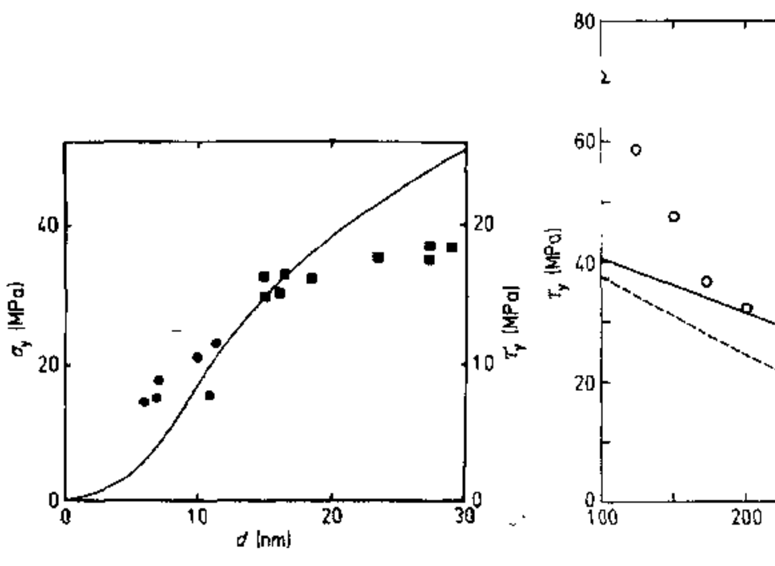
Young 和 Crist 等(1989)在聚乙烯屈服应力实验中运用这一模型,当基频约为 10^{13}Hz 时,为达到实验室尺度的应变速率 10^{-3}/s,唯一需要假定的是将成核位垒 ΔU^* 定在 50 至 $60kT$ 之间。而且应用的所有结构和弹性参数都是已知的,且具有很高的精确性,在他们所有的研究中,都不需要调整模型参数以拟合实验结果。虽然模型中 τ_y 对晶片厚度的依赖性显得太大(图 10-21),而对温度的依赖性又太小了(图 10-22),但是 τ_y 的绝对值还是很好的。当 $T<175$K 时实验应力 τ_y 陡然上升,这是由于当接近玻璃化温度时,各种非晶组分的应力硬化所致(Bowden,1986);而这种纯结晶模型在这样低的温度下是不可能应用的。

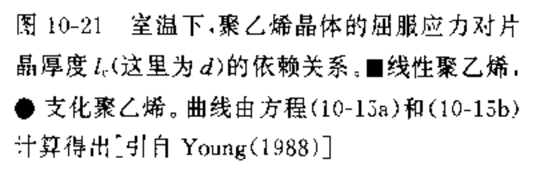
· p. 455 ·

从位错核模型还可以得到材料另外一些特征,0K 时晶体在$(hk0)[001]$方向通过螺旋位错滑移的无热屈服应力由下式得出:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{2\pi r_0 e} = 0.015G \tag{10-16}$$

式中位错核的半径 r_0 由 $4b$ 代替。和玻璃态聚合物的扭结对模型[式(10-11)]、位错环模型[式(10-12)]相比,晶体的这一理论应力(与晶片厚度无关)只有上述两个模型值的 1/10。螺旋位错模型[式(10-15a),(10-15b)]恰好能和玻璃态位错环模型[式 10-13a,10-13b]相对应。只是在 τ_0 公式中由于应变能不同前者多了一个系数 2,这是由于对位错环半径 r_0




图 10-21 室温下,聚乙烯晶体的屈服应力对片晶厚度 l_c(这里为 d)的依赖关系。■线性聚乙烯,● 支化聚乙烯。曲线由方程(10-15a)和(10-15b)计算得出[引自 Young(1988)]

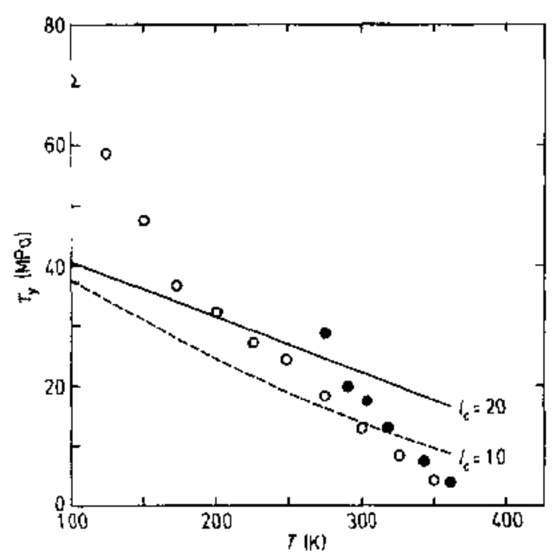


图 10-22 聚乙烯在单轴拉伸(o)和平面压缩(●)时的屈服应力分量 τ_y 对温度的依赖关系。曲线由关于一定厚度片晶(nm)的方程(10-15a)和(10-15b)计算得出[引自 Crist 等(1989)]

的估计值而作的相应调整。Bowden 和 Raha(1974)有点主观的设定玻璃态聚合物 $r_0=\sqrt{3}\ b/e=0.64b$,然而计算机对聚乙烯[001]方向螺旋位错核的模拟计算(Bacon 和 Tharmalingam,1983)给了一个更可靠的结果,$r_0=1\text{nm}=4b$。将 $G=3.1\text{GPa}$ 作为聚乙烯晶体低温剪切模量代入上式,得到 $\tau_0=47\text{MPa}$,这个值比低温下实验得到的强度明显要低,因为实际上低温下玻璃化非晶区使材料增强了(见图 10-22)。这个结果证实了 Brown(1986)的思想即玻璃化转变温度 T_g 以下,屈服强度由更强的玻璃态组分决定。

应用[001]面螺旋位错成核模型,屈服应力 τ_y 对应变速率的依赖性也可从式(10-15a)和式(10-15b)计算得出

$$\frac{\mathrm{d}\ln\tau_y}{\mathrm{d}\ln\dot{\gamma}}=\frac{2\pi kT}{Gb^2l_c} \tag{10-17}$$

利用本式估算的聚乙烯室温下的屈服应力值 τ_y 在应变速率增加 10^3 倍时增加 10%,这比图 10-13 中相同情况下增加近 100%以及 G'Sell 和 Jonas(1979)以恒定的真实应变速率 $\dot{\varepsilon}_t$ 所得的实验结果 50%要小得多。该模型的这一不足与过低估计了上文中所提到的 τ_y 的温度依赖性有关,这很可能是非晶区,尤其是折叠链片晶表面区域,以及"中间相",使位错成核能量发生了改变所致。Boyd(1985)用结晶母体及其折叠表面链段的偶合位移来解释聚乙烯的 α 弛豫行为。这种结晶-非晶区的偶合增强了剪切模量对温度和应变速率的依赖性,因此模型的预期与实验结果就更加一致了。

由于位错模型预期了 σ_y(或 τ_y)随片晶厚度 l_c 增加而增大,故受到广泛重视。Baltá Calleja(1985)用微硬度计测量聚乙烯来验证这一结果(硬度 $H\approx3\sigma_y$)。他们的实验得出 $\sigma_y\sim\sqrt{l_c}$,这被解释为在薄的片晶中有更小的堆砌密度,因此阻止链滑移的能力降低。对这一实验结果用不同的方法(Balta Calleja 和 Kilian,1985)分析,可以得出,σ_y 的升高是由于聚集的片晶厚度增大,片晶数量减少,因而其中($hk0$)剪切平面数量也减小的缘故。但是,以上这些理论均无法得到 σ_y 确切的值以及它对温度或应变速率的依赖性。

• p. 456 •

沿[001]方向的滑移所导致的屈服,会使高分子中的片晶链的折叠发生扰乱,在上述讨论中位错模型计算 τ_y 的温度和应变速率的依赖性时忽略了这一点。Flory 和 Yoon(1978)认为熔融结晶的聚合物的无规折叠链片晶表面阻止了图 10-19 中那类剪切形变,因为该图是以近邻折叠或规则折叠表面为前提的。X 射线衍射结果清楚地表明,在熔融结晶的聚乙烯平面应变压缩中所发生的屈服和塑性形变是由于[001]方向滑移造成的(Young,1973)。Krause 和 Hosford(1989)详细研究了单轴拉伸、单轴压缩和平面应变压缩,从极化图中也得到同样的结论。Bartczak 等(1992a,b)从不同温度下平面应变压缩实验中也证实了这些发现。Adam 等(1986)得到了特殊织构熔融结晶聚乙烯拉伸形变极有价值的电镜照片,[001]方向滑移既在(100)又在(010)剪切平面发生。以上这些实验均表明,熔融结晶聚乙烯形变是由[001]方向或 c 轴滑移所致,而无需考虑片晶表面的链是受近邻的还是无规折叠的限制。

大多数的实验证据以及相当成功的定量的位错核模型,都一致认为通过[001]方向滑移的晶体内部剪切是半结晶聚合物屈服的主要机理。这一机理适用于接近室温的线性聚乙烯的屈服形变,虽然人们认为它不够确切。半结晶聚合物长周期的变化是不符合这一机

理的，然而高的拉伸温度下长周期的增加可解释为在 T_d 温度下热处理会使片晶厚度增加，这一过程在外加应力的作用下加速的缘故。因为实验表明，在 20℃≤T_d≤150℃时聚丙烯拉伸导致 L 的增长完全可以由相同温度下热处理实现(Peterlin,1971)。但是，Brady 和 Thomas(1989)用电子显微镜研究聚乙烯时却发现拉伸形变时，长周期 L 下降了。在他们的实验中，发展的片晶以类似于图 10-19 的方式变形生成微纤。片晶通过[001]滑移发生剪切后，成块的晶体发生解结晶(电子衍射发现晶体变得较为无序)，生成大量非定向内在缺陷，这种结构无规区域在链轴方向越来越薄弱。这一过程可以被认为是包含有足够多的缺陷的结晶部分的"熔融"过程，使得熔融温度 T_m 降低到形变温度 T_d 以下(这里就是室温)。但是，最初晶体的破坏是由于机械力的作用，而不是由于粘弹性而产生的热能。分子链在外加应力作用下流动，然后重排生成具有 T_d 温度时特征厚度的结晶。Galenski 等(1992)提出了一个相关的解释，有缺陷的非晶区发生重组使高度剪切的晶体片断形状发生了完全改变，从而具有了新的结构周期 L。

对于研究得最全面的聚乙烯，实验结果表明室温附近的屈服(塑性形变的起始点)是由位错成核产生晶体塑化控制的。涉及颈缩形成、应力稳化的后屈服流动还包括在形变过程较后阶段的准熔融，解结晶等形变过程。

• p. 457 •

10.5.3 结晶和液晶聚合物

高度取向的聚合物受到沿链轴方向的压缩应力而变形时，呈现出完全不同的屈服机理。应变局限在几纳米厚的带内，与压缩方向呈 $\phi\approx 50°\sim 70°$夹角。这些应变区可能孤立地也可能沿着加载方向形成约 100μm 的束。这种屈服过程是很重要的，因为它限制了高取向聚合物的压缩强度，而这类聚合物由于分子链轴的高度取向，使其具有很高的拉伸强度。De Teresa 等(1988)考察了一系列液晶聚合物的高取向纤维，它们的脆性断裂拉伸强度高达 2.5～3.2GPa，但是当压缩应力仅达到 0.1GPa 时便发生了屈服。这种压缩屈服的宏观应变是相当小的，通常小于 0.5%($|\varepsilon_y|<5\times 10^{-3}$)。进一步的形变将增加应变带的尺寸和数目。沿轴向取向的裂纹形成于剪切-非剪切之间的边界，它最终导致断裂。

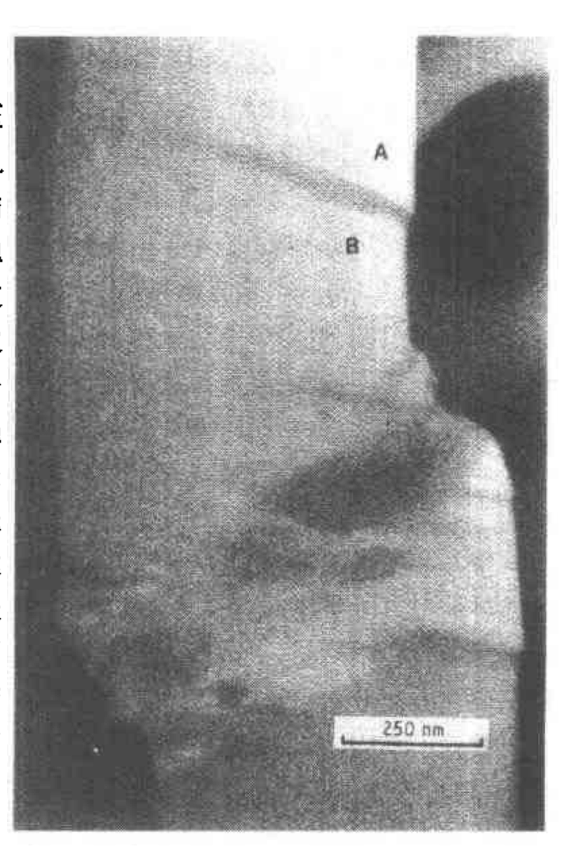


图 10-23 聚苯并噁唑纤维断片的暗场电子显微图像。一个的长度为 $L_k\approx 500$nm，高度 $w\approx 40$nm 的单一扭结朝着图的顶端。聚集成群的扭结位于图的中央[引自 Martin 和 Thomas(1991)]

图 10-23 是液晶聚合物纤维压缩形变电镜照片，图 10-24 是取代聚丁二炔单晶的压缩形变照片。外加应力首先使链轴通过弹性应变而变短。传统意义上的[001]方向滑移导致的塑性形变不会发生，因为剪切应力在

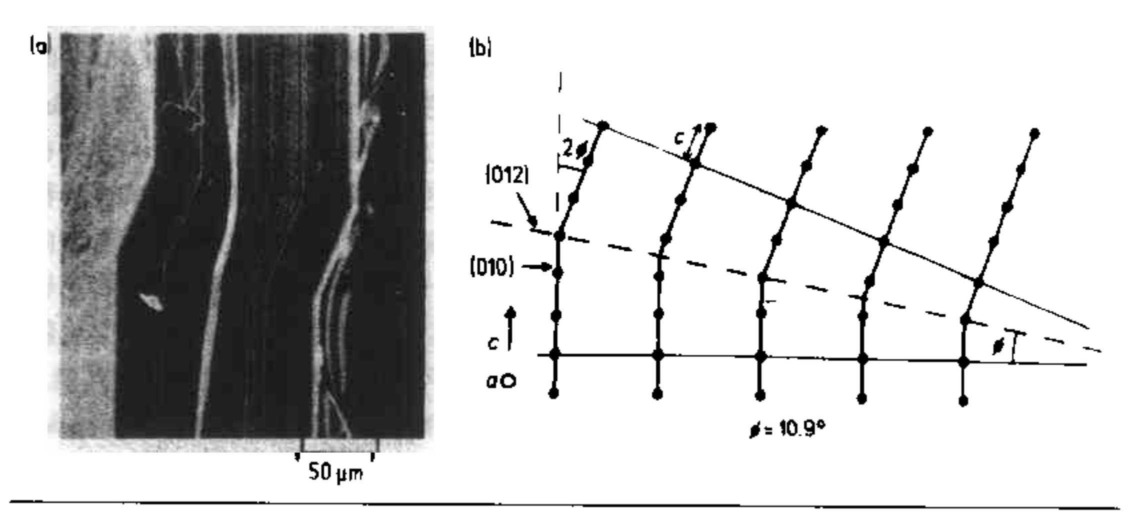


图 10-24 (a)聚丁二炔单晶中形变孪晶的扫描电镜照片。(012)面孪晶边界的分子链弯曲如示意图(b)所示[引自 Young 等(1978)]

($hk0$)滑移平面上的分量为零。在一些结构有缺陷的区域，通常在材料表面，局部应力集中诱发协同的链段剪切位移，在图 10-23 和图 10-24 中变短的"台阶"就是由于这一过程。

• p. 458 •

受到压缩的材料在加载方向变短以及应变能降低是产生局部剪切的原因。对于单晶聚合物，剪切-非剪切区界面通常是低指数结晶面(例如，图 10-24 中的(012)面)，应变被描述成"链轴旋转形变孪晶"(Bevis，1978；Young 等，1979)。而在液晶和取向多晶(例如伸直链聚乙烯晶体)中，人们发现由扭结带显示的非晶界面区(Martin 和 Thomas，1991)。但是其共同特征就是链轴在两个界限明确的界面区剧烈地协同弯曲，几乎穿过直径 10μm 的晶体或纤维。每一个边界都是剪切和非剪切链方向上的对称平面。图 10-24(b)是它的原子排列示意图，这里孪晶边界角$\phi=90°-\psi$。链受到$\gamma=2\tan\phi=2\cot\psi$的应变后发生剪切并生成应变带，请注意剪切应变既不平行也不垂直于链轴的[001]方向。产生形变孪晶的界面是低指数结晶平面(hkl)，它是真正的对称平面，然而扭结却不受这样的几何对称平面的限定。因此，角度ϕ或ψ对于形变孪晶必须有一个固定的值，而在扭结中它是连续变化的。

孪晶和扭结带都具有在拉伸应力场中形成的银纹特征；塑性应变局限于平面区域，在这两种情况下断裂均产生于此区。然而，银纹化却使各向同性材料变成取向微纤，并且产生明显空穴(本卷，第 15 章)，它和这里的应变带是不一样的，在应变带中仅仅高分子链的局部取向方向发生了改变。

就这些模型，人们曾进行了一些理论工作。对于如图 10-24 所描述的那种类型的应变带的可能的孪晶平面(hkl)(形变孪晶边界)是建立在结晶学对称性基础之上(Bevis，1978)。除了要求链没有断裂或过度变形外，这种分析忽视了孪晶边界的能量位垒。对于这种孪晶形变模型，通常认为仅有极小剪切位移(极小的链段旋转)，虽然 Young 等曾发现过例外(Young 等，1979)。但当在边界的分子链通过单键旋转或分子内变形发生弯曲时，孪晶边界没有过量能量的前提就过于简单了(见图 10-24)。更为恰当的描述应考虑链变形时需要的能量。Pertesv 等曾做过这方面的工作(Pertsev 等，1981)，尽管他们繁琐的

理论结果并没有用来解释实验结果。

• p. 459 •

孪晶平面概念描述了剪切和非剪切链段的联系，但在液晶高分子中却不适用，因为在后者中链缺乏严格的结晶学的限制。因而，Martin 和 Thomas(1991)进而转向 Frank 和 Stroh 的扭结带理论(1952)，该模型用相反标记的位错排列确定扭结和非扭结区域之间的两个边界。这种位错排列的应变场为计算材料剪切和非剪切之间的边界能提出了一个合理的方法。长度为 L_k、高度为 w 的扭结带能量 ΔU 是扭结带内剪切应变 γ、外加剪切应力 τ、弹性常数 G 和 ν、伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$、位错核半径 r 的函数。ΔU 随 L_k 变化会达到最大值，由此可定义临界扭结核尺寸 L_k^c，L_k^c 可由于附加位错对的生成而增大，通过最大值后，系统能量则随扭结带的长度 L_k 增加而降低。通过若干简化，可得如下结果：

$$\tau_y = G\left(\frac{\gamma b}{2L_k^c}\right)^{1/2} \tag{10-18}$$

这种成核模型和 10.5.1、10.5.2 节中的模型不同，在那两节中扭结核临界尺寸 L_k^c 不能由 ΔU^* 准确的得出，这意味着绝对剪切强度 τ_y(以及它的时间应变速率依赖性)无法得到。剪切应力 τ 和压缩应力 σ 之间的关系可由界面和加载应力主轴方向的非限定角 ϕ(与局部应变关系 $\gamma=2\cot\phi$)决定。

Martin 和 Thomas(1991)用扭结核模型解释了在聚对苯撑苯并二噁唑纤维中观察到的扭结带。他们发现，单个的扭结($w\approx30$nm)实测高度与预期值符合得很好[$w=L_k\tau/(G\gamma)\approx24$nm]。扭结带由纤维表面向内部生长时形成尖锐的顶部界面和轻微下倾的特征(见图 10-23)支持了由位错列导致的拉伸和压缩静应力场的观点，因而，Frank-Stroh 模型既能得出液晶聚合物纤维扭结带的近似尺寸，又能说明它的形态特征。

虽然 Frank-Stroh 模型没有给出 τ_y 确切的数值，但利用热活化的方法，能很容易地得到此值，就像在 10.5.1 和 10.5.2 节中扭结对模型和位错模型所用的方法一样。单个聚对苯撑苯并二噁唑分子链以及其它刚性链高分子对外加应力的响应已经由 Wierschke 等(1992)利用半经验的分子轨道计算模拟得出。他们的工作表明，扭结的链在受到压缩应力时杂环的共价键角发生变形。这样的分子屈服与纤维中的扭结形变可能有关系，虽然计算得到这一过程(非热)的屈服应力约是 10GPa，比实验值 0.3GPa 大了许多。De Teresa 等(1985)曾对纤维皱缩体系给出了一个现象化的类似于扭结带生成机理的模型。他们的模型指出，产生皱缩的压缩应力 $\sigma_c=G$(平行于链轴方向的纤维剪切模量)。然而，实验值却是 $\sigma_y\approx G/3$(De Teresa 等，1988)。除了没有考虑局部屈服过程的热活化因素以外，这种矛盾还源于该模型的许多其它缺陷。

• p. 460 •

10.6 后屈服形变和模型

玻璃态或者半结晶聚合物通常在断裂之前具有很好的延展性或流动性。不同条件下的应力-应变曲线可以用不同的力学模型来模拟，这些模型在某种程度上揭示了形变过程的本质。

10.6.1 粘弹模型

人们已经对在恒定应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 下的拉伸形变行为作了大量的研究工作，为此建立的最简单的线性粘弹模型如下：

$$\sigma(\dot{\varepsilon}) = E_0\dot{\varepsilon}t'\left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}t'}\right)\right] \qquad (10\text{-}19)$$

参数是未弛豫模量 E_0 和弛豫时间 t'。应力-应变曲线的初始斜率是 E_0。当应变 $\varepsilon\approx\dot{\varepsilon}t'$ 时，斜率明显降低，此后 σ 趋近于极限(牛顿)流动应力 $E_0\dot{\varepsilon}t'$。因为在这个区域中应变值不大，故通常公称应力与真应力没有差别。经修正后的这个模型可以用来模拟拉伸中的塑性形变行为。Matsuoka(1986)认为非线性粘弹行为可以用如下的模型来表示：

$$\sigma(\dot{\varepsilon}) = E_0\varepsilon\exp(-C\varepsilon)\exp\left[-\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}t'}\right]^n \qquad (10\text{-}20)$$

式中包含 $C\varepsilon$ 的第一个指数项与屈服行为有关，即 σ 与 ε 的比值存在一个最大值。但是公称拉伸应力的最大值总是由外界屈服造成的，而不是应力软化的结果(见 10.2 节)。第二个指数项则表明了屈服应力与应变速率的关系。其中单一的弛豫时间替换为平均值为 t'，宽度参数为 n 的经验的弛豫时间分布。表示这个分布的函数[通常称为 Kohlrausch-Williams Watts 或 KWW 函数(Matsuoka，1992)]是"拉伸指数"$R(t)=\exp[-(t/t')^n]$。当 $n=1$ 时，则是一个简单的指数函数。宽度参数 n 可以直接从弛豫实验中弹性模量的时间依赖关系得到；当分布的宽度趋近于零时，n 趋近于 1。这个模型表明 $\sigma_y\sim\dot{\varepsilon}^n$，对于玻璃态聚合物，$n$ 约为 0.05(Matsuoka，1996)。这个模型对聚碳酸酯实验的模拟结果如图 10-9 中的实线所示。这个模型中不包含应力硬化，所以在图 10-9 中所示的恒定流动应力是任意设定的。一个相似的处理可以解释为何屈服应变随着应变速率的增加而增加，式中增加了一个表示应变对 t' 依赖性的参数。这两个表示刚性及弛豫时间与应变关系的参数可以和变形固体的熵变及自由体积联系起来(Matsuoka，1986)。

Knauss 和 Emri 发展了一种有关拉伸形变的类似的分析方法，该方法中考虑了屈服与内在应变软化的关系。他们提出一个有趣的观点，假定拉伸应变在此时刻保持不变，自由体积和链的流动性将随着时间而增大。这是因为应力-体积的响应函数，即本体柔量随着时间，由较低的玻璃态柔量值向较高的液态柔量值改变，函数中的时间常数随着自由体积的增加而减小。当这个概念用于另一种拉伸伸长的线性粘弹模型时，认为由于时间的延迟，自由体积和流动性自发地增加，因此伴随应力最大值出现了应变软化现象。应变软化现象在高的应变速率下更明显，这与实验观测相符合。同样的模型也可以很好地模拟非线性粘弹性的应力弛豫行为，并且可以解释在静压力下的时间依赖性，例如物理老化。

Shay 和 Caruthers(1990)发展了相关的处理方法，认为当变形材料的熵增加到未拉伸时 T_g 温度下的熵值时，就会发生屈服。同时，熵也主要通过在拉伸伸长时体积的增大支配着系统弛豫时间 t' 的变化。一个基本的特征就是可以用可测的线性粘弹性质来预测非线性的影响。用输进的聚醋酸乙烯酯的数据，这个模型预测了拉伸行为中的屈服现象(真应力没有降低)。而且没有应力下降，在屈服点之后就观察到应变硬化现象。这个有趣的现象是由于屈服之后体积减小造成的，但对于这种密度增大的实质还不清楚。

温度效应可以通过粘弹模型中的时间-温度叠加原理来处理。Matsuoka(1986)提出了一种建立在 Arrhenius 活化关系上的对于平均弛豫时间 t' 的分析方法，使其简化为一个相当简单的关系。在任意温度 T 下得到的所有应力、应变值都与在参考温度 T_R 下应力、应变值相关，系数为 $(T_C-T)/(T_C-T_R)$，式中 T_C 是玻璃态聚合物的屈服应力外推至零时的温度。使用这个模型计算的聚碳酸酯拉伸应力-应变曲线如图 10-8 中实线所示，温度范围在 $T_R=23$℃附近。这个模型要求曲线的基本形状不随温度而改变，在 T_g 以下温度可以清楚地观察到这个特征。

半结晶聚合物在 T_g 以下可以当作玻璃态聚合物来处理，见图 10-11。而在 T_g 以上，聚合物具有与温度和应变速率相关的初始模量。Matsuoka(1986)在已有数据基础上总结了一个相当简单的经验公式。由此计算的聚乙烯的应力-应变曲线与应变速率的关系如图 10-13 中实线所示。

拉伸应力-应变关系的这些处理忽略了一个事实，即由于成颈现象公称应力 σ_n 将会在屈服点之后降低。一个简单的线性粘弹模型[见方程(10-19)]，如果按照 Considère 示意图处理通常会有一个最大负荷或 σ_n，见图 10-5 中的曲线 A。然而，几乎所有的玻璃态聚合物都随着内在应变软化的产生而屈服，这个现象可以用非线性粘弹性正确地解释。为了考虑应变软化的影响，这些分析都明确地或暗含地依赖于拉伸形变中自由体积的增加。在这个意义上，这个假设对于屈服和塑性应变是必要的。但这种自由体积近似方法在概念上很难应用于剪切和压缩，在这些情况下宏观体积不变或降低。

10.6.2 分子模型

• p. 462 •

Boyce 等(1988)提出了描述大的塑性拉伸行为的形变动力学理论。根据这个理论他们分析了由弹性-塑性组成的建立在聚合物分子参数上的模型的响应。用 Argon 的扭结对模型[式(10-9)]对屈服应力进行了描述，该模型预期了屈服应力 τ_y 对温度和应变速率的依赖关系，而与自由体积无关。压力的影响用 von Mises 判据[式(10-4)]描述，而应变软化可由在屈服点后 τ_y 的经验修正公式[式(10-10)]导出。应变硬化则可考虑为是具有一定延伸性的 Langevin 链拉伸后产生的回复应力。Haward(1973)提出聚合物的应变硬化是熵阻增加导致的。回复应力或应变硬化速率与温度成线性关系，却假设与应变速率无关。除了压力影响和应变软化外的所有模型参数都是建立在分子理论基础之上。在恒定的(真)应变速率下，聚甲基丙烯酸甲酯在 T_g(110℃)附近 90℃下拉伸形变的理论计算曲线和实验数据的对照见图 10-25。尽管屈服应变的理论计算数据仅是实验值的 0.2，但这个模型基本上描述了实验行为的大多数特征，尤其在应变硬化区域。

近来，Matsuoka(1991，1992)设计了一个描述粘弹-塑性行为的模型，排除了自由体积是导致玻璃态聚合物流动的必要因素。假设屈服和塑性应变是由于由 m 个“构象单元”组成的微区协同重排所致。所谓的一个构象单元就是在高分子主链中包含一个碳-碳单键的重复单元。把含有 m 个重复单元的微区的构象熵用于转变速率理论中，来建立平均弛豫时间 t' 与外加应力 σ 的关系。按照这个模型，当应变能达到一个临界值时，力学行为才由线性粘弹转变为经典的塑性。这个粘塑性近似与线性(或非线性)粘弹模型是不同的。在粘弹模型中，弹性形变在一定时间 $t\approx t'$ 之后，将变为粘流行为[见式(10-19)]。Matsuoka

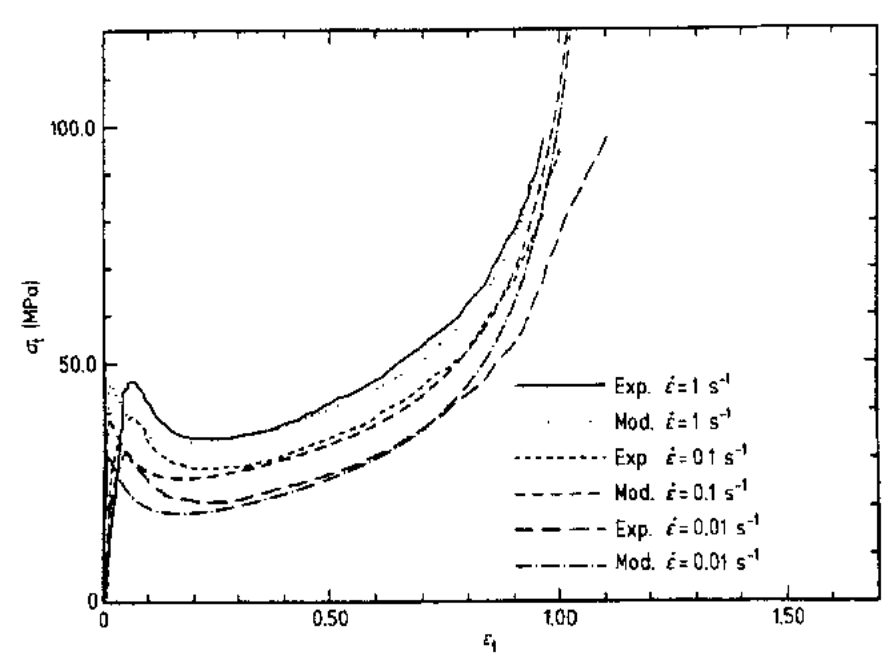


图 10-25　聚甲基丙烯酸甲酯的拉伸真应力-真应变曲线，T_d=90℃，应变速率恒定。以分子为基础的结构模型能很好地说明观测的行为。Exp：实验；Mod：模型[引自 Boyce 等(1988)]

简化了屈服的能量判据，认为当达到一个临界应变 $\varepsilon^* = \sigma_y/E_0$ 时将会产生屈服。这个模型需要有弛豫时间谱，以便观察 σ_y(或 ε^*)对应变速率的依赖关系。和在式(10-20)中所讨论的一样，弛豫时间分布用宽度指数 n 和平均弛豫时间 t' 来描述。当 ε^* 与屈服应变 ε_y 相等时，结果如下：

• p. 463 •

$$\sigma_y = \dot{\varepsilon}\int_0^{\varepsilon^*/\dot{\varepsilon}} E(t)\mathrm{d}t = \frac{E_0}{\mathrm{e}}(\varepsilon^*)^{1-n}(\dot{\varepsilon}t')^n \tag{10-21}$$

式中 $E(t)$是单轴形变(拉伸或压缩)的弛豫模量。由于没有涉及体积变化，故剪切形变也可以得到类似的关系。这个模型再一次说明了屈服应力与 $\dot{\varepsilon}^n$ 成正比，但与自由体积的影响无关。玻璃态聚合物塑性形变的产生，是由于在应力作用下分子内重排速率增加的结果。重排的方式在某种程度上与 Roberson 模型(1996)相似。由于式(10-21)表示的粘弹-塑性模型只是适用于屈服点之前，因此应变软化的概念就没有讨论。

Parks 和 Ahzi(1990)对各向同性的结晶聚合物的塑性形变行为进行了有意义的探讨。他们计算了初始的各向同性的聚乙烯晶体剪切形变的应力-塑性应变关系。早期晶体塑性理论的前提是，至少存在 5 个独立的(hkl)[uvw]滑移体系才能允许没有应力奇点的任意取向晶体产生塑性流动。由于不可断裂的共价键限制，聚合物晶体在滑移体系的数量上是不足的。对于这些不足的体系，作者按照不可压缩的刚性-粘塑性材料的"约束杂化物"(constrained hybrid)模型，提出了形变动力学理论：体积没有变化，小的弹性应变可以忽略，滑动的临界剪切应力分量随着应变速率的增加而增加。这个模型为初始是各向同性的 248 种晶体的应力、应变和织构[(hkl)平面的方向]提供了许多解答。

曾经对具有 4 个滑动体系[在相应于($hk0$)平面的[001]、[100]、[010]、[110]滑动方

向]的聚乙烯进行过这种分析。但这个模型是为结晶度为100%的聚乙烯建立的，没有考虑到非晶组分的贡献。对拉伸和剪切形变的计算结果见图10-26。等价的宏观应力$\sigma^{eq}=\sigma_t=\sqrt{3}\tau$由沿[001]方向滑移的临界剪切应力分量和等价(真)应变$\varepsilon^{eq}=\varepsilon_t=\gamma/\sqrt{3}$进行了归一化处理。人们立即可以发现，当达到等价应力时塑性形变开始发生，其后在拉伸过程中应变硬化的发展要比在剪切过程中的快得多。这个计算结果与G'Sell等对聚乙烯(结晶度$\alpha\approx0.7$)在恒定的真应变速率下测量的结果非常相似，见图10-27。应变硬化速率的差异可以归结为沿c轴或[001]方向织构的发展及($hk0$)滑动平面向拉伸方向的旋转(Parks和Ahzi，1990)。对于拉伸形变，随着沿活化滑移平面上的剪切应力分量变小，进一步的应变则需要增加拉伸应力，从而导致"织构硬化"。在剪切行为中，由于[001]和滑动平面向拉伸方向的转动，仍然允许由简单的链滑移引起的形变发生，而没有明显的织构硬化现象。

图10-26　对各向同性的结晶聚乙烯计算的应力-应变曲线。在拉伸时应力硬化非常明显，而在剪切时可忽略不计(参考图10-27)[引自Parks和Ahzi(1990)]

• p. 464 •

这种行为似乎相当普遍，如图10-16所示。聚丙烯与聚甲醛的行为在定性上与聚乙烯很相似。在剪切应变$\gamma_y\approx0.3$时，突然屈服，然后基本是平滑的流动曲线，只伴随有微小的剪切应变硬化。这些聚合物在拉伸过程中的应变硬化都伴随有稳定的成颈过程。另外两种半结晶聚合物尼龙66和聚丁烯-1在剪切过程中有相当弥散的屈服点，并在屈服之后出现应变硬化。出现这两种不同行为的原因尚不清楚

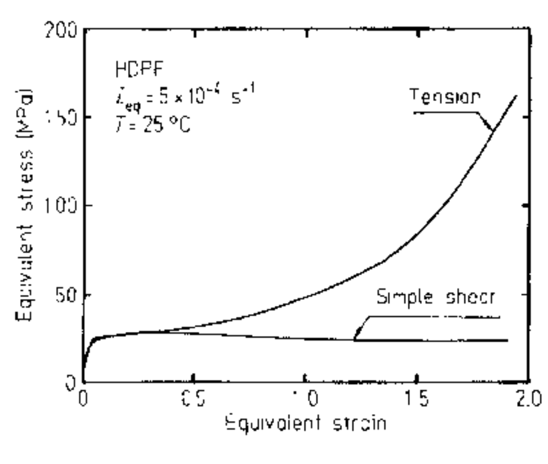


图10-27　聚乙烯在恒定应变速率下拉伸和剪切形变的真应力-真应变曲线[引自G'Sell等(1991)]

总之，玻璃态聚合物在拉伸和剪切过程中会发生应变硬化，这种现象可归因于在分子链相互贯穿的交联网络中链段的有限延伸性(见图10-25)。关于在玻璃态聚合物中普遍存在的应变软化现象的根本原因尚无人指出。半结晶聚合物则不同，无论是在拉伸(图10-15)还是在剪切(图10-16)过程中，屈服都不伴随应变软化。对于这些材料，拉伸过程中应变硬化现象的存在和剪切过程中没有应变硬化现象都归因于织构的发展。

10.6.3　成颈的连续介质力学

有关材料的内在力学响应知识，也就是真应力-真应变行为，对于了解聚合物在任意

一个应力场的响应是很重要的。对聚合物单轴拉伸的塑性形变行为已作了大量的研究，正如10.2节所述，塑性的不稳定性导致了成颈。兴趣来源于两个因素，从工程的观点看，由成颈产生的"冷拉伸"可以得到高的取向，及较高的刚性和强度(Ward，1975)。进一步讲，有关成颈过程的描述，对致力于把连续的和分子方法应用于聚合物形变的研究人员来说是一个挑战。

· p. 465 ·

正如在10.2节和10.4节中所介绍的，成颈现象是建立在屈服后变形的基础之上。而且由于应变速率梯度和静张力与不均匀的截面有关，所以材料内在的力学响应(σ_t 比 ε_t)必然与应变速率和压力存在相关性。这些因素共同决定了细颈的形状和成颈的应力。Coates 和 Ward(1980)描述了聚乙烯的真应力、真应变、应变速率和细颈形状的关系。较为明显的应变硬化稳定了细颈，导致细颈部分更小的拉伸比和样品细颈部分渐进的细化。而具有小的应变硬化速率的材料则会发生大的伸长，并出现锐颈。大多数粘弹性聚合物的屈服应力和屈服后流动应力与应变速率成正依赖关系。这个应变速率灵敏性也稳定了细颈，导致了较小的形变和较为平缓的细颈轮廓。

Hutchinson 和 Neale(1983)首次对具有应变硬化，却没有内在应变软化的半结晶聚合物提出了稳态成颈过程动力学的描述。他们首次用非线性弹性固体模拟了真应力-真应变行为(当真应力在形变过程中不降低时，这是可能的)。建立在始态和终态的"跳跃"分析法允许公称或工程应力与"自然"拉伸比 λ 在细颈部分成麦克斯韦线性关系。应用弹性-塑性结构模型结合 J_2-流动理论对在圆柱形的棒中具有多轴局部应力的成颈过程进行了更为完善的描述。其中考虑了应变硬化速率和应变速率对流动阻力影响的灵敏度。增加这些材料的任何一个特性都能使成颈过程稳定，即降低拉伸比和成颈的锐度。

成颈现象如果用非线性弹性模型的有限元法进行分析，在某种程度上可以研究得更细致，Neale 和 Tugcu(1985)首次进行了这方面的研究。他们发现 Hutchinson 和 Neale(1983)的分析方法通常对轴对称纤维的成颈现象进行分析是适合的。Fagler 和 Bassani(1986)对平面应变成颈现象进行了类似的分析。后来又被 Batterman 和 Bassani(1990)扩展到包括具有塑性各向异性材料在内的研究中。Boyce 和 Arruda(1990)应用在10.6.2节讲述的以分子为基础的本构模型对聚碳酸酯的成颈过程进行了有启示意义的有限元研究。这个模型与下列实验事实相吻合：应变硬化速率在拉伸中比在单轴压缩中的大，这是因为可以产生回复应力的伸长链的数目在单轴压缩(或双轴拉伸)过程中比较少。同样的模型也可以对拉伸中细颈的形状和细颈部位材料易变的应变速率进行解释。

10.7 结　论

玻璃态聚合物的屈服强度的绝对值与温度和应变速率的依赖关系可以被扭结对(Argon，1973)或者位错环(Bowden 和 Raha，1974)的成核模型用合理的分子参数进行解释。当温度在 T_g 附近100℃之内时，分子内的能量模型(Roberson，1966)是可行的，甚至是更好的选择。玻璃态聚合物的剪切强度可以用两或三个不同的理论进行了定量的描述，这是很少有的情况。当人们选择扭结对模型时，就会发现玻璃态聚合物在它们的理论强度或接近于理论强度时将会产生屈服。当温度升高到 T_g 附近时，由于剪切模量 G 的降低，τ_y

(或 σ_y)将会明显下降。因此，对剪切强度和它与温度依赖关系的基本理解归因于温度与 G 的依赖关系。Theodorou 和 Suter(1986)发展了一种半经验的方法，虽然尚未考虑到温度的影响，但可以对各向同性的玻璃态聚合物的结构和弹性常数进行计算。这种模拟方法已经用于玻璃态聚合物塑性应变的研究中(Mott 等，1993)；在本套书第 6 卷第 10 章中，已对此作了讲述。从这些模拟中得到的结构数据也许允许现有理论差别的存在，也许为建立一个更好的模型奠定了基础。

· p. 466 ·

半结晶聚合物在温度低于其非晶组分 T_g 时的屈服行为与玻璃态聚合物行为相似，而在略高于 T_g 的温度区间里屈服应力则降低很快。在这个非晶区变为类似于液体的"转变区域"的研究尚不够深入，很有可能这些行为大部分是与复合物非晶组分更易剪切有关(Brown，1986)。在更高的温度区域，当非晶的组分强度可以忽略时，则发现屈服应力与片晶的厚度 l_c 相关。利用聚乙烯晶体已知的结构和假定的缺陷，用螺旋位错的成核理论对聚乙烯的这种性质进行了成功的模拟(Young，1988；Crist 等，1989)。对于晶体的平衡结构，弹性常数及它们对温度依赖性的计算方法都已经很好地建立起来(McCullough 和 Peterson，1973；Sorensen 等，1988；本卷第 7 章)，这些计算方法相对于玻璃态聚合物要简单直接得多。Bacon 和 Tharmalingam(1983)已经对静态缺陷，如位错，进行了模拟。如能把这些方法应用到其它的结晶聚合物中是研究者所希望的。补充这些力学研究的是对形态结构，通常是对大塑性形变前后形态的研究。其中的一些研究结果表明屈服和塑性形变与晶体的熔融有关(Popli 和 Mandelkern，1987)，纵然这还必须进行半定量的预测。

当大量的模型建立起来去解释屈服强度时，却很少有人考虑屈服后的塑性形变行为。关于应变软化这个几乎在所有玻璃态聚合物中都可以观察到的重要现象，研究还只是停留在现象上，很少有人对它的实质进行研究。有一个例外是"延迟的膨胀性"，可以用一个非线性粘弹模型来解释拉伸中应变软化现象(Knauss 和 Emri，1987)。Hasan 等(1993)报道了这个领域的一个有意义的进展。正电子湮灭寿命测试表明 PMMA 经压缩屈服后自由体积块的尺寸不可逆地增大。这表明自由体积观点比预想的应用更广泛；另外用于测试局部自由体积的实验(与宏观体积变化相反)应该是非常重要的。用聚合物在应力作用下的结构和动力学测试结果来证实这些观点是很想做的事。半结晶聚合物在拉伸和剪切过程中没有应变软化现象，可能是因为通常在非晶组分的 T_g 以上温度进行测试。

· p. 467 ·

实质上所有的高聚物固体，无论是玻璃态还是半结晶态，在拉伸行为中都有明显的应变硬化现象。玻璃态聚合物在压缩和剪切过程中也有应变硬化现象。这些现象可以成功地应用熵阻模型进行模拟，该模型把流动考虑为有限可伸展性的链段被拉直。观测的行为由合理的分子参数来描述，并且这个模型解释了拉伸过程中应变硬化速率比压缩过程中高的原因(Boyce 和 Arruda，1990)。而对于半结晶聚合物，至少在 T_g 至 T_m 温度区间，则有完全不同的解释，由[001]方向滑移产生的织构发展导致了拉伸过程中非常明显的应变硬化和剪切过程中很小的应变硬化现象(Parks 和 Ahzi，1990)。Lee 等(1993)已经把大应变行为的计算机模拟方法应用到非晶区和晶区的形变中。这种方法可以解释聚乙烯屈服后流动的许多特性，并且将是分解其它半结晶聚合物的复杂响应的有力工具。

在过去的十年中我们对聚合物屈服和塑性形变的理解已经取得了显著的进展。实验

创新和优化所得到的内在响应数据为理论和模型提供了重要的基础,并成功地运用了先进的理论和有力的数字方法。将来的发展必将是运用先进的显微术、光谱学和模拟方法在分子水平上描述在超过弹性极限时结构和动力学对应力的响应。

10.8 致　谢

非常感谢 B. Moran 和许多其他同事宝贵的意见。这项工作的部分资金由大气研究所和物理系提供。

10.9 参考文献

Adams, W. W., Yang, D., Thomas, E. L. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 2239.
Argon, A. S. (1973), *Phil. Mag. 28*, 839.
Argon, A. S. (1975), in: *Polymeric Materials:* Baer, E., Radcliffe, V. S. (Eds.). Metals Park, OH: Am. Soc. Met., pp. 411–486.
Argon, A. S., Bessonov, M. I. (1977), *Phil. Mag. 35*, 917.
Argon, A. S., Cohen, R. E. (1990), *Adv. Polym. Sci. 90/91*, 301.
Bacon, D. J., Tharmalingam, K. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 884.
Baltá Calleja, F. J. (1985), *Adv. Polym. Sci. 66*, 117.
Baltá Calleja, F. J., Kilian, H. G. (1985). *Coll. Polym. Sci. 263*, 697.
Bartczak, Z., Cohen, R. E., Argon, A. S. (1992a), *Macromolecules 25*, 4692.
Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E. (1992b), *Macromolecules 25*, 5036.
Batterman, S. D., Bassani, J. L. (1990), *J. Polym. Sci. 30*, 1281.
Bessell, T. J., Young, R. J. (1974). *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 12*, 629.
Bevis. M. (1978), *Colloid Poly. Sci. 256*, 234.
Bonner, R. M., Kohan, M. I., Lacey, E. M., Richardson, P. N., Roder, T. M., Sherwood, L. T. (1973), in: *Nylon Plastics:* Kohan. M. I. (Ed.). New York: Wiley-Interscience, Chap. 10.
Bowden, P. B. (1973), in: *The Physics of Glassy Polymers:* Haward, R. N. (Ed.). New York: Wiley, Chap. 5.
Bowden, P. B., Raha, S. (1970), *Phil. Mag. 22*, 463.
Bowden, P. B., Raha, S. (1974), *Phil. Mag. 29*, 149.
Bowden, P. B., Jukes, J. A. (1972), *J. Mater. Sci. 7*, 52.
Bowden, P. B., Young, R. J. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 2034.
Boyce, M. C., Parks. D. M., Argon, A. (1988), *Mech. Mater 7*, 15.
Boyce, M. C., Arruda, E. M (1990), *Polym. Sci. Eng. 30*, 1288.
Boyd. R. H. (1983), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 21*, 493.
Boyd, R. H. (1985), *Polymer 26*, 323, 1123.
Brady, J. M., Thomas, E. L. (1989), *J. Mater. Sci. 24*. 3311.
Brown, N. (1983), *Polymer 18*, 2241
Brown, N. (1986), in: *Failure of Plastics:* Brostow, W., Corneliussen, R. D. (Eds.). New York: Hanser, Chap. 6.
Chow, T. S. (1990), *Macromolecules 23*, 4648.
Chuah, H. H., Lin. J. S., Porter, R. S. (1986), *Macromolecules 19*, 2732.
Coates, P. D., Ward. I. M. (1980), *J. Mater. Sci 15*, 2897.
Crist, B., Fisher, C. J., Howard, P. R. (1989), *Macromolecules 22*, 1709.
DeTeresa, S J., Porter, R. S., Farris, R. J. (1985), *J. Mater. Sci. 20*. 1645.
DeTeresa, S. J., Porter, R. S., Farris, R. J. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 1886.
Fagler, L. O., Bassani, J. L. (1986), *Int. J. Solids Struct. 22*, 1243.
Flory, P. J., Yoon, D. Y. (1978), *Nature 272*, 226.
Frank, F. C., Stroh, A. N. (1952), *Proc. Phys. Soc. B65*, 811.
Galenski, A., Argon, A. S., Cohen, R. E. (1991), *Macromolecules 24*, 3953.
Galenski, A., Bartczak, A., Argon, A. S., Cohen, R. E. (1992), *Macromolecules 25*, 5705.
G'Sell, C. (1988), *Rev. Phys. Appl. 23*, 1085.
G'Sell, C., Jonas, J. J. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 583.
G'Sell, C., Boni, S., Shrivastava, S. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 903.
G'Sell, C., Hiver, J. M., Dahoun, A., Phillipe, M. J., Esling, C. (1991), in: *Abstracts of Plasticity 91 Symposium*, Grenoble.
Hasan, O. A., Boyce, M. C., Li, X. S., Berko, S. (1992), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 31*, 189.
Haward, R. N. (1973), *The Physics of Glassy Polymers*. New York: Wiley, Chap. 6.
Heisse, B., Kilian, H. G., Peitrella, M. (1977), *Progr. Colloid Polym. Sci. 62*, 16.
Hope, P. S., Duckett, R. A., Ward, I. M. (1980). *J. Appl. Polym. Sci. 25*, 1373.
Hutchinson, J. W., Neale, K. W. (1983), *J. Mech. Phys. Solids 25*, 1373.
Imai, Y., Brown, N. (1976), *J Polym. Sci., Polym Phys. Ed. 14*, 723.
Juska, T., Harrison, I. R. (1982), *Polym. Eng. Sci. 22*. 766.
Kinloch, A. J., Young, R. J. (1983), *Fracture Behavior of Polymers*. New York: Applied Science, Chaps. 4, 5.
Kamei, E., Brown, N. (1984), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 22*, 543.
Kawai, H., Hashimoto, T. (1979), in: *Contemporary Topics in Polymer Science:* Shen, M. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 245–266.
Knauss, W. G., Emri, I. (1987), *Polym. Eng. Sci. 27*, 86.
Kramer, E. J., Berger, L. L. (1990), *Adv. Polym. Sci. 91/92*, 1.
Krause, S. J., Hosford, W. G. (1989), *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 27*, 1853, 1867.
Lee, B. J., Argon, A. S., Parks, D. M., Ahzi, S., Bartczak, Z. (1993), *Polymer*, in press.
Lin, L., Argon, A. S. (1992), *Macromolecules 25*, 4011.
Lohse, G., Schmid, R., Batzer, H., Fisch, W. (1969), *Br. Polym. J. 1*, 110.
Manson, J. A., Sperling, L. H. (1974), *Polymer Blends and Composites*. New York: Plenum.
Martin, D. C., Thomas, E. L. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 5171.
Matsuoka, S. (1978), *Polym. Sci. Eng. 21*, 907.
Matsuoka, S. (1986), in: *Failure of Plastics*. Brostow,

W., Corneliussen, R. (Eds.). Munich: Carl Hanser, Chap. 3.
Matsuoka, S. (1991), in: *Proc. MRS Symp.*, Vol. 215: Roe, R. J., O'Reilly, J. M. (Eds.) Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 71–80
Matsuoka, S. (1992), *Relaxation Phenomena in Polymers*. New York: Carl Hanser, pp. 111–120.
McCullough, R. L., Peterson, J. M. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 1224.
Meinel, G., Peterlin, A. (1971), *Eur. Polym. J. 7*, 657
Mott, P., Argon, A. S., Suter, U. W. (1993), *Phil. Mag.*, in press.
Neale, K. W., Tuğcu, P. (1985), *J. Mech. Phys. Solids 33*, 323.
Parks, D. M., Ahzi, S. (1990), *J. Mech. Phys. Solids 38*, 701.
Peterlin, A. (1965), *J. Polym. Sci. C9*, 61.
Peterlin, A. (1971), *J. Mater. Sci. 6*, 490.
Peterlin, A. (1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 10: Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz J. I. (Eds.). New York: Wiley, pp. 72–94.
Pertsev, N. A., Romanov, A. E., Vladimirov, V. I. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 2084.
Phillips, P. J., Philpot, R. J. (1986), *Polymer Commun.* 307.
Popli, R., Mandelkern, L. (1987), *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 25*, 441.
Pukánsky, B., Tüdős, F. (1990), *Makromol. Chem., Macromol. Symp. 38*, 221.
Raghava, R., Caddell, R. M., Yeh, G. S. Y. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 225.
Robertson, R. E. (1966). *J. Chem. Phys. 44*, 3950.
Rutherford, J. L., Brown, N. (1980), in: *Methods of Experimental Physics: Polymers: Physical Properties*, Vol. 16C, Fava, R. A. (Ed.). New York: Academic, pp 117–135.
Sadler, D. M., Barham, P. J. (1990 a), *Polymer 31*, 36.
Sadler, D. M., Barham, P. J. (1990 b), *Polymer 31*, 46.
Samuels, R. J. (1974). *Structured Polymer Properties*. New York: Wiley.
Saraf, R. F., Porter, R. S. (1988), *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 26*, 1049.
Schultz, J. (1974), *Polymer Materials Science*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; Chaps. 3, 11.
Shadrake, L. G., Guiu, F. (1976), *Phil. Mag. 34*, 565.
Shay, R. M., Caruthers, J. M. (1990), *Polym. Eng. Sci. 30* 1266.
Sorensen, R. A., Liau, W. B., Boyd, R. H. (1988), *Macromolecules 21*, 194.
Sternstein, S. S. (1975), in: *Polymeric Materials*: Baer, E., Radcliffe, S. V. (Eds.). Metals Park, OH: Am. Soc. Met., pp. 369–410.
Theodorou, D. N., Suter, U. W. (1986), *Macromolecules 19*, 139.
Vincent, P. I. (1960), *Polymer 1*, 7.
Ward, I. M. (1975), *Structure and Properties of Oriented Polymers*. New York: Wiley.
Ward, I. M. (1983), *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed. New York: Wiley, Chap. 11.
Wierschke, S. G., Shoemaker, J. R., Haaland, P. D., Pachter, R., Adams, W. W. (1992), *Polymer 33*, 3357.
Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D. (1955), *J. Am. Chem. Soc. 77*, 3701.
Wu, W., Wignall, G. D. (1985), *Polymer 26*, 661.
Wu, W., Wignall, G. D., Mandelkern, L. (1992), *Polymer 33*, 4137.
Yamini, S., Young, R. J (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 1814.
Young, R. J. (1979), in: *Developments in Polymer Fracture-1*, Andrews, E. H. (Ed.). London: Applied Science, pp. 223–261.
Young, R. J. (1988), *Mater. Forum 11*, 210.
Young, R. J., Bowden, P. W., Ritchie, J. M., Rider, J. G. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 23.
Young, R. J., Bloor, D., Batchelder, D. N., Hubble, C. L. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 62.
Young, R. J., Dulniak, R., Batchelder, D. N., Bloor, D. (1979), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed 17*, 1325.

一般阅读资料

Haward, R. N. (Ed.) (1973), *The Physics of Glassy Polymers*. New York: Wiley.
Peterlin, A (Ed.) (1971), *Plastic Deformation of Polymers*. New York: Marcel Dekker.
Schultz, J. (1974), *Polymer Materials Science*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
Ward, I. M. (1983), *Mechanical Properties of Solid Polymers*. New York: Wiley.

11 聚合物的介电性质

Graham Williams
Department of Chemistry,University College of Swansea,Swansea,U.K.
(张贤译 施良和校)

目录

主要符号表

符号	说明
[illegible]	[illegible]频[illegible]数(Arrhenius 方程)
[illegible]	Landau 系数
a、b	Havriliak 和 Negami 弛豫参数
A、B、T_0、T_∞	Vogel 方程参数
$a_{k,k-j}$	对〈$\cos\theta_{kk}(0)$〉有贡献的系数，包括从参比偶极 k 到 $-j$ 和 $-j$ 的每个偶极
a_m、a_s	分别为主链和侧链运动的弛豫强度
$A_\parallel$、$A_\perp$	液晶相介电系数函数的几何量
B	定向磁场强度
c	浓度
$C_m(t)$、$C_s(t)$	分别为主链和侧链运动的偶极矩相关函数
C_d	电极极化产生的电极电容
C_0	电极的几何电容
C_1、C_2	WLF 参数
D	色散因子($-\varepsilon''/\varepsilon'$)
D	转动扩散系数
D^L_{mn}	Wigner 转动矩阵元
$\boldsymbol{E}(t)$、$\boldsymbol{E}_z(t)$	电场、z 方向电场
E	$E(t)$的幅值
ΔE	反式-旁式能量差
f	频率(Hz)
$f(p,q)$	相空间分布函数
[illegible]	分别表示单方面的傅里叶变换、傅里叶正弦变换和傅里叶余弦变换
f'、f''	分别表示液晶材料的实介电常数及损耗因子曲线的交叉频率
f_0	定向(取向的)电场频率
$f_\parallel$、$f_\perp$	单轴液晶的定域场因子
f_m	最大损耗因子的频率 $=(2\pi\tau)^{-1}$
$F^{ij}(t)$	液晶材料第 ij 个弛豫的时间函数
$F^{l}_{\parallel}(\omega)$、$F^{t}_{\parallel}(\omega)$	分别表示与液晶主轴平行的弛豫函数的纵向分量和横向分量
$F^{l}_{\perp}(\omega)$、$F^{t}_{\perp}(\omega)$	分别表示与液晶主轴垂直的弛豫函数的纵向分量和横向分量
g	Kirkwood g-因子
G	比例常数
$g_\parallel$、$g_\perp$	液晶相的 Kirkwood g-因子
gN、gS、S、N、I	分别表示玻璃态向列相、玻璃态近晶相、近晶相、向列相和各向同性相
H、Hs、P	分别表示单轴液晶相的垂面取向、沿面取向及平面取向

h	弛豫函数
H, H_0	Hamiltonian 量，未受扰的 Hamiltonian 量
k	玻尔兹曼常量
$\mathfrak{L}$	Liouville 算符
M	分子量
$\boldsymbol{M}(0), \boldsymbol{M}(t)$	分别表示宏观体积 V 在时间为 0 和 t 时的自发极化率
M_c	临界缠结分子量
$\boldsymbol{M}_z(t)$	沿实验室 z 轴的平均偶极矩
$\boldsymbol{n}$	液晶相主轴
n	折光指数
N_v	单位体积的偶极基团数
N_z	偶极分子浓度
$p(\omega)$	内场因子［$=x(\omega)/x(0)$］
P	压力
p_i, q_i	质点 i 的共轭位置和动量
$\boldsymbol{P}_z(t)$	沿实验室 z 方向的宏观极化率
p_r	获得环境“r”的概率
Q	弛豫过程表观活化能（Arrhenius 方程）
Q_p, Q_v	分别表示定压和定容表观活化能
$q_{\beta r}$	β 弛豫过程第 r 个分量的强度因子
R	气体常数
$\boldsymbol{r}_i(0), \boldsymbol{r}_i(t)$	链 i 在时间为 0 和 t 时的末端–末端向量
S	单轴液晶的分子有序度参数
S_d	宏观主轴有序度参数
$S_A^*, S_C^*, S_F^*, S_J^*, S_X^*$	分别是手征性近晶 A，C，F，J 和 X 相
t	时间
T	温度
T_c	清亮点
T_g	玻璃化转变温度
T_t	转变温度
v, v_f, v_0	分别表示体积，自由体积和受约束体积
V	体积
$W(t)$	与时间有关的转变概率
X	结晶度（$0 \leqslant X \leqslant 1$）
β	KWW 弛豫参数
$\beta(0), \beta(t)$	液晶材料中分子偶极矩 μ_1 和实验室 z 轴之间的极坐标角
γ	液晶的有效转动粘度

γ_{1}　铁电性液晶的转动粘度

$\varepsilon(f)$　相对于自由空间的复介电常数

$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega)$　介电常数张量

ε_H、ε_V　方程(11-48a、b)定义的量

ε_u、ε_l　实测电介常数的上限和下限

ε_0　自由空间的介电常数

ε_e　电极极化造成的复介电常数

ε_1、ε_2　分别表示非晶相和结晶相的介电常数

ε_0、ε_∞　极低频和极高频介电常数

ε'、ε''　分别表示介电常数的实部和虚部

ε''_m　最大损耗因子

ε_r'、ε_r''　总介电常数ε弛豫部分的实部和虚部

$\varepsilon_\parallel(\omega)$、$\varepsilon_\perp(\omega)$　分别表示平行于和垂直于单轴液晶主轴$\boldsymbol{n}$的介电常数

$\varepsilon_{0\parallel}$、$\varepsilon_{0\perp}$　单轴液晶的低频介电常数

$\varepsilon_{\infty\parallel}$、$\varepsilon_{\infty\perp}$　单轴液晶的高频介电常数

$\delta\varepsilon$　介电各向异性$(=\varepsilon_\parallel-\varepsilon_\perp)$

$\Delta\varepsilon$、$\Delta\varepsilon_i$　介电弛豫强度、某过程的介电弛豫强度

$\Delta\varepsilon_\alpha$、$\Delta\varepsilon_\beta$　分别表示α过程和β过程的弛豫强度

η　内旋转参数$(=\langle\cos\phi\rangle)$

θ　晶体的取向角

$\theta_{kk'}$　聚合物链上基团k和k'的偶极矩向量之间的夹角

θ　锥角

κ　内场因子

μ、μ_0　分子(或基团)在液体和真空中的偶极矩

μ_0　自由空间的磁导率

μ_k、μ_k'　同一链上基团k和k'的偶极矩

μ_l、μ_t　液晶相中分子偶极矩的纵向分量和横向分量

μ_r、μ_k　分别表示聚合物链中重复基团r、或偶极基团k的偶极矩

μ_s、μ_m　分别表示侧基和主链的偶极矩分量

$\mu_{ij}(0)$、$\mu_{ij}(t)$　分别表示在时间为0和t时i链上偶极基团j的偶极矩垂直分量

$\langle\mu^2\rangle$、$\langle\mu_\perp^2\rangle$　液晶态的均方偶极矩

ρ　密度

σ　直流电导$(\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1})$

τ　弛豫时间

τ_m、τ_s　主链和侧链运动的弛豫时间

$\langle\tau\rangle$　平均弛豫时间$[=(2\pi f_m)^{-1}]$

$\phi(\tau)$　弛豫时间分布函数

ϕ　内旋转角

$\Phi(t)$	归一化弛豫函数(极化率衰减)
$\varphi(0)$	主轴和磁场轴之间的固有角
ϕ_t	分子主轴与正交的近晶层之间倾角
$\phi_\alpha(t)$、$\phi_\beta(t)$	α和β弛豫过程的时间相关函数
$\Phi_\mu(t)$	宏观体积V的总偶极矩相关函数
$\Phi^J_{Pm}(t)$	J级时间相关函数,下标"Pm"指液晶中的偶极运动
$\Delta\chi$	磁化系数的各向异性
ω	角频率($=2\pi f$)
Ω、Ω_0	物体在Euler空间的取向度
ω_c	截止角频率

DGEBA	一种环氧树脂(见11.6节)
DOBAMBC	一种液晶混合物(见11.5.5.3节)
DRS	介电弛豫谱
ITO	氧化铟/氧化锡
KWW	Kohlrausch Williams-Watts
LC	液晶
LCD	液晶显示
LS	(高频)局部链节模式
MW	Maxwell-Wagner
NM	(低频)正常模式
NMR	核磁共振
PEMA	聚甲基丙烯酸乙酯
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
PHIC	聚异氰酸己酯
POM	聚甲醛
POE	聚氧乙烯
PVC	聚氯乙烯
SRT	单一弛豫时间
VDCN/VAc	偏二氰乙烯/乙酸乙烯酯
VHF、UHF	甚高频,超高频
WLF	Williams、Landel和Ferry
WVWP	Warchol、Vaughan、Wang和Pecora

• p. 176 •

11.1 引　　言

合成聚合物材料，无论是非晶或结晶热塑性塑料，还是弹性体、热固性树脂或复合材料，广泛用于现代社会各个方面。其商品形式有模压或挤出制品，纺过的纤维、泡沫制品、薄膜、条带、层压板或粘合层板。这些材料的实用价值主要取决于它们的力学性质或光学性质，但在若干重要的应用方面，例如，电缆绝缘、薄膜电容器、电路或电子线路中的元件，材料的电性质是很重要的很有意义的。在这些方面的应用中，在所使用的频率及电压范围内聚合物材料必须是优良的电绝缘体，即是说同相电流应当尽可能小，这样避免介质发热或电击穿，或者减少海底电话电缆信号衰减。

第二次世界大战期间，M. I. T 的 Arthur von Hippel 教授和他的研究组，还有 London University 的 Willis Jackson 教授及他的研究组，发展了一套实验方法以测定各种材料的介电性质，这些方法覆盖很宽的频率范围，从电源频率($10\sim10^{4}$ Hz)、到音频和射频($10^{4}\sim10^{7}$ Hz)，超高频和甚高频($10^{7}\sim10^{9}$ Hz)，及微波频率($10^{9}\sim10^{11}$ Hz)。在不同频率 f 和温度 T 测试，得到复介电常数 $\varepsilon(f)$ 数据，用相对复介电常数 $\varepsilon(f)$ 表示介电性质：

$$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) \tag{11-1}$$

式中，$\varepsilon'(f)$ 是实介电常数，$\varepsilon''(f)$ 是介质损耗因子，测试频率 $f=\omega/2\pi$。通常也用另一个量即 $D=\tan\delta=\varepsilon''(f)/\varepsilon'(f)$ 来表示电介质材料能量色散程度。1954 年 von Hippel 发表若干种材料的大量数据，包括合成聚合物。

了解在各种频率和外加电压下的介电性质就可以评估材料的应用范围，而不必对介电常数和损耗因子以及他们与温度及频率关系的起因作分子解释。但是，Debye(1927)很早就确定了偶极分子液体和转动相固体(rotator-phase solid)的介电弛豫谱的分子起因。Debye 指出，外加电场扰乱了偶极分子的取向分布函数，使得静态相对介电常数 ε_s 大于 n^2，n 是光学折光指数，同时还出现 $\varepsilon'(f)$ 色散和 $\varepsilon''(f)$ 吸收峰，典型的分子再取向运动引起的介电弛豫是一种纯粹的吸收谱，包括合成聚合物在内的若干材料，这种吸收谱有意义的频率范围是 10^{6} 至 10^{11}Hz。Smyth(1955)，Frohlish(1958)和 Hill 等(1969)评论过各种偶极体系，主要是低分子量偶极体系的实验数据，从分子结构和相结构观点出发容易理解简单的偶极液体及转动相固体的静态介电常数，而按照在刚绝体系中(固体)转动扩散或运动引起的再取向运动观点，容易理解这些体系的介电弛豫行为。

• p. 177 •

von Hippel 及 Willis Jackson 开展介电研究时，美国科学家 R. M. Fuoss 和 J. Kirkwood 也对聚合物材料的介电行为进行初步的系统研究，例如，未增塑和增塑聚氯乙烯。他们指出：在表观玻璃化转变温度 T_g 以上偶极链段发生各种运动，其平均速度强烈依赖于样品温度，可用介电弛豫谱研究这些运动，他们的结果证明一些聚合物的介电性质是频率及温度的函数，还提出损耗因子的简单经验函数，这种经验函数可以近似拟合很多条实验曲线。他们也提出线性聚合物 ε_s 和 $\varepsilon(f)$ 的分子理论(Fuoss 和 Kirkwood，1941；Kirkwood 和 Fuoss，1941)，将 ε_s 与链段偶极矩及 g-因子即 Kirkwood 相关因子联系起来，g 因子表示链上偶极基团间的角度相关性，起源于链的连接和链构象，他们的研究奠定了理解聚合物

介电性质的基础。

二战期间和二战以后，随着新型聚合物问世，对其介电性质的研究及有关文献迅速增加。在众多出版物中，有两位科学家的研究工作对确立固体聚合物的分子结构-介电性质关系特别重要：这就是Reddish(1950)研究聚对苯二甲酸乙二醇酯的介电常数和损耗三维轮廓图的特征，和Scott等(1962)在很宽的温度范围和频率范围研究不同结晶度的聚三氟氯乙烯。他们观测到多重介电弛豫过程，其一与动态玻璃化转变过程有关(α弛豫)，另一个与玻璃态中基团的局部运动有关(β弛豫)。Ishida及他的研究组对一些非晶和结晶聚合物有较系统的研究(参阅Ishida的一篇综述，1969)。

当今普遍使用的许多聚合物，1960年初就有了，还研究了它们的介电性质。介电研究补充了用动态力学弛豫和核磁共振技术所作的研究。对比这些研究结果，可确定多重弛豫区域的起因，设想运动机理。

1967年McCrum，Read和Williams发表研究专著，搜集固体聚合物的动态力学性质和介电驰豫性质，从唯象理论阐述，并作对比讨论。从基本的分子弛豫(或运动)过程出发讨论各种弛豫的起因(McCrum等，1967)。自那时起，陆续出版一些有关聚合物介电性质的综述和专著(Williams，1972；van Turnhout，1975；Hedvig，1977；Williams，1979；Jonscher，1983；Williams，1989)。可以说，早已有了关于聚合物介电性质实验方面和理论方面的有价值的文献和评论。本文概述关于聚合物介电性质的唯象理论和分子理论的某些重要方面，介绍用于测定介电系数和损耗因子的现代化实验方法，并评述各种体系的有代表性的结果。

• p. 478 •

虽然，研究聚合物介电性质已超过50年，还要注意以下几点：

(i)用运动的时间相关函数用将复介电常数与分子行为联系起来的通用理论是近30年的事(Cole，1965；Cook等，1970；Williams，1972)；

(ii)由于仪器改进和计算机控制，在过去的10年间介电测试技术有明显进步；

(iii)非晶，结晶及液晶聚合物的各种弛豫过程的正确性质一直有争论。用动态力学弛豫，核磁共振弛豫，动态光散射及与时间有关的荧光去极化法观测同样的过程也有类似问题。

11.2 唯象理论

11.2.1 广义频率-时间关系式

电介质的介电常数和复介电常数的基本定义是众所周知的，这里不再列出(参考：Smyth，1955；Hill等，1969；Böttcher和Bordewijk，1978；McCrum等，1967)。通常将电介质样品看作并联上纯电阻成分的复导纳-电阻代表样品的稳态直流电导分量。相对于自由空间介电常数ε_s的复数相对介电常数$\varepsilon(f)$表示成

$$\varepsilon(f)=\varepsilon_r'(f)-i\varepsilon_r''(f)+\frac{1.8\times10^{12}\sigma}{f} \tag{11-2}$$

式中下标"r"表示复导纳(弛豫成分)，σ是样品的直流电导($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)。$\varepsilon_r(f)$和$\varepsilon_r''(f)$与

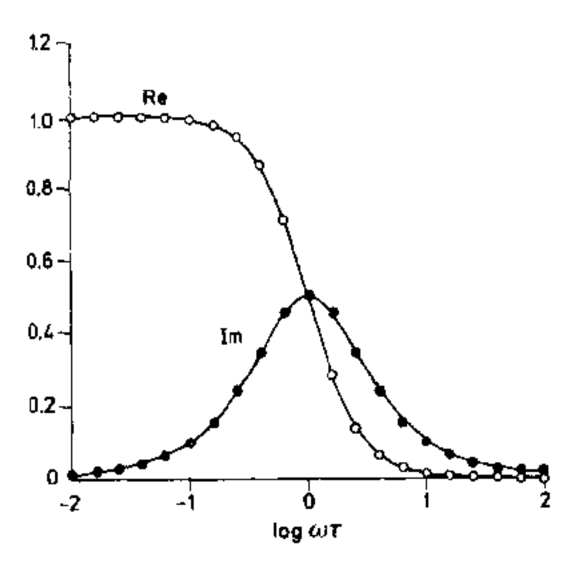


图 11-1　单一弛豫时间过程的归一化介电常数$(\varepsilon_r'-\varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)$和损耗因子$\varepsilon_r''/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)$对$\log_{10}\omega\tau$作图，分别用○和●表示

测试频率有关，$\varepsilon_r'(f)$通常呈现色散(其值随频率增加而减小)，$\varepsilon_r''(f)$呈现吸收峰(见图 11-1)。在频率为f的交变电场中，实验测定的$\varepsilon(f)$是样品的稳定态复介电常数。另一种实验对样品阶梯式施加电场或撤除电场，测定有效介电常数与时间的关系。随着阶梯式撤除稳定电场，归一化衰减函数$\Phi(t)$有如下形式：

$$\Phi(t) = \frac{\varepsilon_r(t) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \tag{11-3}$$

式中，ε_0和ε_∞分别是$\varepsilon_r(t)$在$t=0$和$t\to\infty$时的值。这两个值也叫做弛豫的介电常数和未弛豫的介电常数(McCrum 等，1967)。通过傅里叶变换得到下面方程，此式将在频域和时域所作的介电测试联系起来(McCrum 等，1967；Williams，1972)：

$$\frac{\varepsilon_r(f) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega\int_0^\infty \Phi(t)\cdot\exp[-i\omega t]\mathrm{d}t \tag{11-4}$$

式中$\omega=2\pi f$，ε_0和ε_∞分别取极低频率和极高频率介电常数的平均值。

• p. 479 •

分离方程(11-4)的实部和虚部，可写出

$$\frac{\varepsilon_r'(f) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - \omega\mathscr{F}_s[\Phi(t)] \tag{11-5}$$

$$\frac{\varepsilon_r''(f)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \omega\mathscr{F}_c[\Phi(t)] \tag{11-6}$$

式中，$\mathscr{F}_s$和$\mathscr{F}_c$分别表示单方面的傅里叶正弦和余弦变换。如$\Phi(t)$是简单的指数衰减函数

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau) \tag{11-7}$$

那么，方程(11-5)和(11-6)变成单一弛豫时间表示式

$$\frac{\varepsilon_r'(f) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1+\omega^2\tau^2};$$

$$\frac{\varepsilon_r''(f)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{11-8a,b}$$

图 11-1 是单一弛豫时间(SRT)过程的归一化介电常数和损耗对$\log\omega\tau$作图。色散曲线和吸收曲线是互补的。损耗曲线的半宽度为 1.14 个$\log_{10}\omega\tau$单位，在$\log\omega\tau=0$两边对称分布。与单一弛豫时间过程相比，固体聚合物的色散曲线和损耗曲线通常要宽得多，多半不对称。频域损耗曲线变宽表明弛豫函数$\Phi(t)$比简单指数衰减函数要宽。

11.2.2 介电常数的经验关系式

提出过一些经验函数可以表示变宽的频域损耗曲线。通常的方法是对SRT方程作经验式修正，如Cole和Cole(1941)，Davidson和Cole(1950)，及Havriliak和Negami(1966)所作的那样。包含上述三种经验函数的通用方程是：

$$\frac{\varepsilon_r(f)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}=\frac{1}{[1+(\mathrm{i}\omega\tau)^a]^b} \tag{11-9}$$

如$a=b=1$，便是SRT关系。如$b=1$，$0<a\leqslant 1$，那么方程(11-9)成为Cole-Cole函数；若$a=1$、$0<b\leqslant 1$，方程(11-9)变成Davidson-Cole函数；如$0<b\leqslant 1$，$0<a\leqslant 1$，方程(11-9)便是Havriliak-Negami方程。Cole-Cole函数给出的损耗曲线较宽，在$\log\omega\tau=1$两边对称分布，而Davidson-Cole函数和Havriliak-Negami方程均得到不对称的损耗峰，损耗曲线向高频侧歪斜。非晶态固体聚合物有两个重要的弛豫过程。Havriliak-Negami方程对α过程(动态玻璃化转变过程)拟合得很好(参阅聚乙酸乙烯酯数据，Mashimo等，1982b)，而Cole-Cole方程可以拟合若干体系(例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯数据，McCrum，Read和Williams，1967)的β过程(链段在玻璃态的局部运动)。Fuoss和Kirkwood(1941)，Kirkood和Fuoss(1941)，以及Jonscher，Hill和Dissado(Jonscher，1983)还提出其它函数，对频域的单一弛豫时间函数进行经验修正。

• p. 480 •

介电弛豫的另一种经验表示式是将弛豫函数表示成简单指数衰减函数的不连续分布或连续分布。若是连续分布

$$\Phi(t)=\int_0^\infty \phi(\tau)\exp(-t/\tau)\mathrm{d}\tau \tag{11-10}$$

将方程(11-10)代入方程(11-4)，得到

$$\frac{\varepsilon_r(f)-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}=\int_0^\infty \frac{\phi(\tau)}{1+\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{d}\tau \tag{11-11}$$

选择合适的分布函数$\phi(\tau)$总是可以近似拟合实测介电数据。采用Ferry(1970)及McCrum等(1967)的方法由频域损耗数据也能直接求出$\phi(\tau)$[例如，聚丙烯酸甲酯α弛豫数据，Williams(1964b)]。按照弛豫的唯象理论这样的方法完全是经验性的，因此不必对实验测得的函数$\phi(\tau)$赋与物理意义；不妨把它看成一种方便的工具，通过方程(11-10)和(11-11)将介电弛豫行为的时间关系及频率关系联系起来。然而，链弛豫的分子模型可以推导出$\phi(\tau)$的特殊公式或它的不连续类似形式(Ferry，1970；McCrum等，1976)。

还有一种用于介电弛豫行为及相关现象的经验表达式，是将函数$\Phi(t)$表示成时间的解析函数。这种表达式之一是“拉伸的指数”(“stretched exponential”)(或Kohlrausch-Williams-Watts)函数

$$\Phi(t)=\exp[-(t/\tau)]^\beta \tag{11-12}$$

式中$0<\beta\leqslant 1$。1854年R. Kohlrausch最初用这个函数描述Leiden电瓶的电荷衰减(Kohlrausch，1854)，后来发现可以广泛用于玻璃态固体的蠕变和应力弛豫(Williams，1985)。应用变换关系式即方程(11-4)，Williams和Watts(1970)，及Williams等(1971)测定与方程(11-12)对应的介电常数的频率依赖性。取不同的β值都得到较宽的不对称的色

散曲线和吸收曲线，与非晶态聚合物的 α 过程的情况非常相似(Williams 等，1971；Williams 和 Watts，1971a，b，c)。很多玻璃态的有机物和无机物也呈现弛豫现象(介电的，力学的，核磁共振，比热，准弹性光散射，电场弛豫)，这些弛豫现象符合，至少是近似符合时域或频域的 KWW 表示式(Williams，1985，1989，综述及其它参考文献)。Lindsey 和 Patterson(1980)指出，形式上可以用如方程(11-10)所表示的连续分布指数衰减函数来表示 KWW 函数即方程(11-12)。提出几种模型来推导 KWW 函数形式(Williams，1985，1989；Dorfmüller 和 Williams，1987)。大多数模型明显包含协同作用(如 Ising 的动力学模型)或暗示有协同作用(例如扩散模型)，协同作用是玻璃状系统中有代表性的分子或链段发生分子运动的必要条件。

• p.481 •

在这之前从介电常数或损耗因子的时间关系或频率关系讨论介电弛豫。介电数据的另一种表示法是 Argand 图，即 ε_r'' 对 ε_r' 作图。若是单一弛豫时间过程，这种图是一半圆。如果是 Cole-Cole 函数，这种图是压陷的半圆。若用 Harriliak-Negami 函数，Davidson-Cole 函数及 KWW 函数作图都是不对称的圆弧，这些圆弧仅在最低频率时类似于半圆弧。这种作图法是表示聚合物介电数据方便而简单的方式，但最好是介电常数或损耗对频率的对数作图，因为这样的图表明由介电实验得到的全部信息，即：(i)弛豫强度 $\Delta\varepsilon_\alpha$，$\Delta\varepsilon_\beta$ 等，(ii)平均弛豫时间 $\langle\tau\rangle=(2\pi f_m)^{-1}$，式中 f_m 是最大损耗因子的频率，(iii)各个弛豫区域的弛豫函数 $\Phi(t)$ 的形式[参看方程(11-5)和(11-6)]。

11.2.3 平均弛豫时间与温度及压力的关系

非晶态聚合物 α 弛豫的弛豫时间 $\langle\tau\rangle$ 的温度关系通常服从 Vogel 方程

$$\langle\tau\rangle = A\cdot\exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \tag{11-13}$$

式中，A，B 和 T_0 是物质常数。由方程(11-13)推导出 Williams-Landel-Ferry 方程(WLF 方程)

$$\ln\frac{\langle\tau_2\rangle}{\langle\tau_1\rangle} = \frac{C_1(T_1-T_2)}{C_2+(T_2-T_1)} \tag{11-14}$$

式中，下标 1 和 2 分别参照温度 T_1 和 T_2，$C_1=B/(T_1-T_0)$，$C_2=T_1-T_0$。WLF 方程广泛用于非晶态聚合物 α 弛豫区域的介电弛豫，动态力学弛豫及核磁共振数据(Ferry，1970；McCrum 等，1967；McKenna，1989)。非晶态聚合物 α 弛豫的共同特征是：从较高温度接近 T_g 时 $\log f_m$ 对 $[T(K)]^{-1}$ 作图的曲线非常弯曲。为解释 Vogel(或 WLF)类型行为提出了几种理论，那些与自由体积概念有关的理论是著名的(Ferry，1970；McCrum 等，1967；McKenna，1989)。非晶态聚合物的次级(或 β)弛豫呈现极宽的损耗曲线，$\langle\tau\rangle$ 通常服从 Arrhenius 方程

$$\langle\tau\rangle = A\cdot\exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{11-15}$$

式中，A 和 Q 是物质常数，Q 称为弛豫过程的表观活化能(McCrum 等，1967)。

$\langle\tau\rangle$ 与温度有关，表明介电弛豫是热活化过程。压力对聚合物运动的弛豫频率也有明显影响。定压和定容表观活化能的定义是：

$$Q_P = R\left[\frac{\partial \ln\langle\tau\rangle}{\partial(1/T)}\right]_P;\ Q_V = R\left[\frac{\partial \ln\langle\tau\rangle}{(1/T)}\right]_V \tag{11-16}$$

二者间的关系如下：

$$Q_V(T,V) = Q_P(T,P) - RT^2\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial \ln\tau}{\partial P}\right)_T \tag{11-17}$$

• p. 482 •

(Williams，1964a，b)。式中$(\partial P/\partial T)_V$是压力的温度系数，其值等于材料的热膨胀系数与等温压缩系数之比。由方程(11-17)看出，实际上$Q_V<Q_P$。根据在T_g范围弛豫过程(α过程)最简单的自由体积理论，$\langle\tau\rangle$值决定于自由体积v_f，$v_f=v-v_b$，v和v_b分别是总体积和"受约束"的体积(Ferry，1970；Williams，1964a，b；McKenna，1989)。如果v_b与温度及压力无关，那么在定容条件下升高样品温度v_f不会有变化，因此Q_V应为零。在定容条件下如果v_b随温度增加，那么v_f应减小，$Q_V<0$。实际上，非晶态聚合物介电α弛豫的$Q_V/Q_P=0.7\sim0.8$，与简单的自由体积理论不一致，这表明材料的热能kT决定弛豫速度。在宏观体积或宏观压力恒定条件下升高样品温度会提高弛豫速度，弛豫速度提高是由于热能增加，基本上不是由于自由体积的变化。

11.3 分子理论

11.3.1 平衡理论

非晶态聚合物，结晶及液晶聚合物的静态介电常数理论是各不相同的。由介电常数增量$\Delta\varepsilon=\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$计算均方偶极矩，式中$\varepsilon_0$和$\varepsilon_\infty$分别是极低频率和极高频率的介电常数，因此$\Delta\varepsilon$包含在指定样品温度和压力条件下所有介电弛豫过程的色散值。

Kirkwood 和 Fröhlich(McCrum 等，1967)提出聚合物溶液及未取向非晶态聚合物介电常数增量理论。如在宏观球形体积V中总共有N个聚合物分子，下式表示$\Delta\varepsilon$与分子参数i间的关系(Cook 等，1970)：

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi}{3kT}\cdot\frac{3\varepsilon_0(2\varepsilon_0+\varepsilon_\infty)}{(2\varepsilon_0+1)^2}\cdot\frac{\langle \boldsymbol{M}(0)\cdot\boldsymbol{M}(0)\rangle^{1)}}{V} \tag{11-18}$$

式中$\boldsymbol{M}(0)$是宏观球体在时间$t=0$时的瞬时偶极矩，可以将$\boldsymbol{M}(0)$表示成球体中聚合物分子的偶极矩之和。由于热运动，偶极矩向量的方向随时间不断变化使得$\langle\boldsymbol{M}(0)\rangle=0$，但宏观均方偶极矩$\langle\boldsymbol{M}(0)\cdot\boldsymbol{M}(0)\rangle$是有限值。符号"$\langle\ \rangle$"表示对球体中偶极矩的所有构型的统计平均。

若每个刚性棒状分子的偶极矩为μ，那么

$$\frac{\langle \boldsymbol{M}(0)\cdot\boldsymbol{M}(0)\rangle}{V} = N_V\mu^2 \tag{11-19}$$

式中N_V是单位体积的偶极分子数，"μ"是"液体"偶极矩，μ与真空偶极矩μ_0的关系如下式：

$$\mu = \mu_0\cdot\frac{(\varepsilon_\infty+2)(2\varepsilon_0+1)}{3(2\varepsilon_0+\varepsilon_\infty)} \tag{11-20}$$

---

1) 原文写成 ε，查对公式出处(Cook 等，1970)，应为 ε_0。——译者注

合并方程(11-18),(11-19)及(11-20),得到 Onsager 方程

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N_V}{3kT} \cdot \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \cdot \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3}\right)^2 \cdot \mu_0^2 \tag{11-21}$$

• p. 483 •

这样,由已知的 N_V,ε_0 和 ε_∞ 可以计算棒状分子的分子偶极矩 μ_0。

对于本体或溶液中的柔性高分子链,可以将任何链上的任何偶极基团,例如 k,看作有代表性的参照单元,该基团离链末端足够远。因此(Cook 等,1970)

$$\frac{\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0)\rangle}{V} = N_r\mu_r^2\left[1 + \sum_{k' \neq k}\langle \cos\theta_{kk'}(0)\rangle\right] \tag{11-22}$$

式中

$$\langle \cos\theta_{kk'}(0)\rangle = \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_k(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_{k'}(0)\rangle}{\mu_r^2} \tag{11-23}$$

N_r 和 μ_r 分别是单位体积的偶极基团数和重复单元的偶极矩。$\langle\cos\theta_{kk'}(0)\rangle$ 项表示在同一高分子链上参照偶极矩 μ_k 和下一个偶极矩 $\mu_{k'}$ 之间的角度关系。内部热运动使链构象发生变化,偶极矩 μ_k 在偶极矩 $\mu_{k'}$ 上的投影随之改变,因此 $\langle\cos\theta_{kk'}\rangle$ 是平均投影。下面讨论模型链如何构成 g-因子(Kirkwood):

$$g = 1 + \sum_{k' \neq k}\langle \cos\theta_{kk'}(0)\rangle \tag{11-24}$$

特别合适的例子是聚醚系列 $[(CH_2)_{p-1}—O]_n$,如 $p=2$ 是聚甲醛;如 $p=3$ 则是聚氧乙烯。Cook 等(1970)修正 Read(1965)提出的这些聚醚的偶极矩理论,得到与方程(11-24)一样的公式。表 11-1 是这些模型的计算结果。反式构象 $\phi=0$、旁式构象 $\phi=\pm120°$。系数 $a_{k,k\pm j}$ 对 $\langle\cos\theta_{kk'}(0)\rangle$ 的贡献包括从参比偶极 k 到 $+j$ 和 $-j$ 的每个偶极。首先考虑自由内旋转,即 $\eta=0$。对聚甲醛来说,离参比偶极基团最近的近邻对 g-因子[方程(11-24)]的贡献为 −0.222,较远的近邻贡献很小(相对于 1 而言)。在 $\eta=0$ 特定条件下,可以认为聚甲醛非晶相的介电常数增量(和弛豫)来自醚基偶极[自相关项,方程(11-24)中为 1 的那项]和醚基最近的近邻。$\eta=0$ 时聚氧乙烯所有互相关项都较小,因此只用自相关项的贡献就较好地近似介电常数增量。如果 η 在零附近,那么随着醚基在链上相隔更远[聚甲醛→聚氧乙烯→聚氧化丙烯等等,(Cook 等,1970)],高阶项的重要性减小。但是,如果链采取特定构象使得 $|\eta|$ 明显偏离零,那么在基团间隔整个大范围内互相关项仍是重要的。例如,$\eta=0.75$ 时聚甲醛(取反式构象)的互相关项较大,为正值;而 $\eta=0.75$ 时聚氧乙烯的互相关项较大,为负值。这些计算结果表明:对自由内旋转链及偶极基团有足够间隔的链,介电行为大体上起源于各个等效偶极基团的运动。如果分子链有特定的构象,像多数聚合物链在

表 11-1　选择内旋转参数 $\eta=\langle\cos\phi\rangle$ 按四面体链计算的聚甲醛($p=2$)* 的系数 $a_{k,k\pm j}$

η	聚甲醛			聚氧乙烯		
	$a_{k,k\pm1}$	$a_{k,k\pm2}$	$a_{k,k\pm3}$	$a_{k,k\pm1}$	$a_{k,k\pm2}$	$a_{k,k\pm3}$
−0.5	−1.00	+0.250	+0.062	−0.50	+0.062	·0.024
−0.25	−0.639	+0.084	+0.013	−0.183	+0.013	0.000
0	−0.222	−0.025	−0.003	−0.074	−0.003	0.000
+0.25	+0.250	+0.016	−0.007	−0.187	−0.007	−0.004
+0.50	+0.778	+0.300	−0.117	−0.537	+0.113	−0.038
+0.75	+1.361	+0.926	+0.630	−1.137	+0.630	−0.361

* 原文是 $p=3$。由聚醚的结构式 $[(CH_2)_{p-1}—O]_n$ 看出:如 $p=2$ 是聚甲醛;如 $p=3$ 则是聚氧乙烯——译者注。

低温时那样，g 值是自相关项(1)和互相关项($\langle\cos\theta_{kk'}(0)\rangle$)的代数和。Volkenstein(1963)和 Flory(1969)发展了聚合物链的偶极矩理论，定量讨论若干例子。

· p. 484 ·

虽然用非晶态聚合物本体的链构象模型和介电实验数据可能计算偶极相关参数，实际上很少这样做(McCrum 等，1967)。另一个例子是聚乙醛(Williams，1963)，由静态介电常数计算出反式和旁式构象的能量差 ΔE 大约是 3.9kJ mole^{-1}。

结晶性偶极聚合物的静态介电常数理论还不完善。结晶相各向异性说明静态介电常数是张量，沿晶体各个方向有不同的值。制备聚合物单晶非常困难，因此测试单晶的介电常数意义不大。Boyd(1983)讨论轻度氧化聚乙烯未取向和取向试样的平均介电常数，他考虑到各个晶体介电常数的各向异性。

近来电介质文献中出现液晶聚合物，但对液晶聚合物的静态介电常数理论注意不够。Meier，Martin 和 Saupe，以及 de Jeu 和 Bordewijk 的工作(Böttcher 和 Bordewijk，1978；de Jeu，1980)进一步发展了低分子液晶的静态介电常数理论。向列型(轴对称)液晶相静态介电常数张量的基本分量是 $\varepsilon_{0\parallel}$ 和 $\varepsilon_{0\perp}$，"$\parallel$"和"$\perp$"分别表示与液晶相主轴 $\boldsymbol{n}$ 平行或垂直。Bordewijk(Böttcher 和 Bordewijk，1978)将各向同性介质的 Onsager-Kirkwood-Fröhlich 方程推广到向列型液晶相，有如下关系：

$$\left[\frac{\varepsilon_{0\gamma}-\varepsilon_{\infty\gamma}}{\varepsilon_{0\gamma}}\right]\cdot\left[\varepsilon_{0\gamma}+A_{\gamma}(\varepsilon_{\infty\gamma}-\varepsilon_{0\gamma})\right]=\frac{4\pi N_{\mathrm{V}}}{3kT}\cdot g_{\gamma}\langle\mu_{\gamma}^{2}\rangle \tag{11-25}$$

式中 γ 是平行或垂直，因此 g_{γ} 是 $g_{\parallel}$ 或 $g_{\perp}$，相当于纵向和横向 Kirkwood g-因子，g_{γ} 包含与液晶相中分子偶极基团间的(各向异性的)角度相关性有关的项。N_{V} 是偶极基团浓度，$\{\varepsilon_{0\parallel},\varepsilon_{0\perp}\}$ 和 $\{\varepsilon_{\infty\parallel},\varepsilon_{\infty\perp}\}$ 分别是平行子和垂直子 $\boldsymbol{n}$ 的极限介电常数。因子 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 是几何参数。于是

$$\langle\mu_{\parallel}^{2}\rangle=\mu_{1}^{2}(1+2S)\cdot f_{1}+\mu_{t}^{2}\cdot(1-S)\cdot f_{t} \tag{11-26}$$

$$\langle\mu_{\perp}^{2}\rangle=\mu_{1}^{2}(1-S)\cdot f_{1}+\mu_{t}^{2}\cdot(1+S/2)\cdot f_{t} \tag{11-27}$$

· p. 485 ·

式中 f_1 和 f_t 是定域场因子，μ_1 和 μ_t 分别是与分子(或基团)的(假定的)主轴相平行或垂直的分子(或基团)偶极矩的偶极矩分量。S 是分子主轴相对于液晶主轴的局部有序度参数，低分子量液晶的 S 值通常是 $0.4<S<0.8$。方程(11-25)至(11-27)至今还没用于液晶聚合物，但用于低分子量液晶获得一定成功(Böttcher 和 Bordewijk，1978；Dunmur 和 Miller，1980)。由静态介电常数可以推导出在半有序液晶相中偶极子之间的平行相关性($g_{\gamma}>1$)和非平行相关性($g_{\gamma}<1$)。方程(11-25)至(11-27)可用于侧链上有偶极基团的液晶聚合物。由上述几个方程式看出：实验测得的 $\varepsilon_{0\parallel}$ 和 $\varepsilon_{0\perp}$ 多少反映出 $g_{\parallel}\langle\mu_{\parallel}^{2}\rangle$ 和 $g_{\perp}\langle\mu_{\perp}^{2}\rangle$ 的差别。如果偶极基团间没有取向相关(即是说 $g_{\parallel}=g_{\perp}=1$)，那么 $\varepsilon_{0\parallel}$ 和 $\varepsilon_{0\perp}$ 不相等是由于方程(11-26)和(11-27)中有序度参数 $S\neq0$，介电各向异性项($\varepsilon_{0\parallel}-\varepsilon_{0\perp}$)与 S 成正比。

11.3.2 动力学理论

很多资料证明了偶极介质的介电弛豫理论(Hill 等，1969；Böttcher 和 Bordewijk，1978)，但定域场因子(local filld factors)使这理论复杂化。建议读者查阅 Deutch 等的文章(Titulaer 和 Deutch，1974；Sullivan 和 Deutch，1975)可以看到详细评论。解决介电弛豫理

论的方法是 Kubo 的线性响应理论，与 Glarum(1960)和 Cole(1965)提出的介电弛豫理论一样，将复介电常数与分子偶极矩参数联系起来，分子的偶极矩参数与任何假设的弛豫模型无关。Williams(1978)介绍上述理论的概况，考虑介电常数低的简单情况即 $\varepsilon_0 \simeq \varepsilon_\infty$，总共有 N 个有效偶极分子，有以下关系。

相空间分布函数 $f(p,q)$ 服从 Liouville 运动方程

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathfrak{L}_f \tag{11-28}$$

式中 $\mathfrak{L}$ 是 Liouville 算符，还有

$$\mathfrak{L}_f = \sum_i^N \left[\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial f}{p_i} \right] \tag{11-29}$$

式中 $\mathbf{H}$ 是体系的 Hamilton 量，p_i 和 q_i 是分子(或基团)i 的共轭位置和动量。如果在实验室的 z 方向施加电场 $E_z(t)$，那么：

$$\mathbf{H}(p,q,t) = \mathbf{H}_0(p,q) - \boldsymbol{M}_z(q) \cdot \boldsymbol{E}_z(t) \tag{11-30}$$

式中 $\boldsymbol{M}_z(q) \cdot \boldsymbol{E}_z(t) = -\sum \mu_i(q) \cdot E_z(t)$，是偶极矩和电场之间的相互作用能量。经过相当多的变换，电场诱导的平均宏观偶极矩 $\langle \boldsymbol{M}_z(t) \rangle$ 有如下叠加关系(Williams，1978)

$$\langle \boldsymbol{M}_z(\mathrm{t}) \rangle = -\frac{\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle}{3kT} \cdot \int_{-\infty}^{t} E_z(t') \cdot \Phi_\mu(t-t')\mathrm{d}t' \tag{11-31}$$

式中 $\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle$ 的意义与原来的一样[见方程(11-18)]，偶极矩总相关函数 $\Phi_\mu(\tau) = \langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(\tau) \rangle / \langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle$。方程(11-31)是线性响应理论关于任意形式的 $E_z(t)$ 的通用结果。三种情况特别有意义：

• p. 486 •

(i) $t'=0$ 时阶梯式施加电场 E_0

$$\langle \boldsymbol{M}_z(t) \rangle = \frac{\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle}{3kT} \cdot \boldsymbol{E}_0[1 - \Phi_\mu(t)] \tag{11-32}$$

(ii) $t \to -\infty$ 时施加电场 E_0、$t'=0$ 时阶梯式撤除电场

$$\langle \boldsymbol{M}_z(t) \rangle = \frac{\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle}{3kT} \cdot \boldsymbol{E}_0 \cdot \Phi_\mu(t) \tag{11-33}$$

(iii) 稳定态 $E(t') = E_0\exp(\mathrm{i}\omega t')$

$$\langle \boldsymbol{M}_z(t) \rangle = \frac{\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle}{3kT} \cdot E(t) \cdot [1 - \mathrm{i}\omega \mathscr{F}\Phi(t')] \tag{11-34}$$

式中 $\mathscr{F}$ 表示傅里叶变换。因为沿 z 方向的宏观的电极化强度如下式：

$$\boldsymbol{P}_z(t) = N\langle \boldsymbol{M}_z(t) \rangle = [\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty] \cdot \boldsymbol{E}_z(t) \cdot \varkappa \cdot \varepsilon_v \tag{11-35}$$

式中 $\varkappa$ 是内场因子，ε_v 是自由空间的介电常数，于是方程(11-30)至(11-35)表示在指定的 $E(t)$ 条件下与时间或频率有关的介电常数。例如，由方程(11-34)可以写出

$$\left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}\right] \cdot p(\omega) = 1 - \mathrm{i}\omega \mathscr{F}[\Phi_\mu(t)] \tag{11-36}$$

式中 $p(\omega) = \varkappa(\omega)/\varkappa(0)$。比较方程(11-4)和(11-36)看出：若 $p(\omega)=1$，那么 $\Phi_\mu(t) = \Phi(t)$，因此作为一级近似，就其分子起因来说，宏观弛豫函数就是偶极矩相关函数 $\Phi_\mu(t)$。用动态的和平衡的相关项表示偶极矩相关函数，如果链含有等效偶极基团，可写出下式：

$$\Phi_{\mu}(t)=\frac{\langle\mu_k(0)\cdot\mu_k(t)\rangle+\sum\limits_{k'\neq k}\langle\mu_k(0)\cdot\mu_{k'}(t)\rangle}{\langle\mu_k(0)\cdot\mu_k(0)\rangle+\sum\limits_{k'\neq k}\langle\mu_k(0)\cdot\mu_{k'}(0)\rangle}\tag{11-37}$$

式中偶极子 k 和 k' 属于同一个分子链。如上所说(也可参考Cook 等,1970),互相关项的强度随着偶极子间隔增加而减小。如果是柔性高分子链,可以认为介电弛豫是由于参比偶极基团 k 的运动,结果是偶极子(k,k')的互相关项 $\langle\mu_k(0)\cdot\mu_{k'}(t)\rangle$ 加上自相关项 $\langle\mu_k(0)\cdot\mu_k(t)\rangle$。因为 $\langle\mu_k(0)\cdot\mu_{k'}(t)\rangle=\mu_k^2\langle\cos\theta_{kk'}(t)\rangle$,介电实验得到偶极基团再取向运动方面的信息,这些信息表示成自相关项和互相关项的加权和。

上述理论涉及各向同性介质,如聚合物溶液或 $T>T_g$ 的非晶态聚合物。线性响应理论预计阶梯式施加或阶梯式撤除电场时的瞬时上升和衰减函数分别是 $[1-\Phi_{\mu}(t)]$ 和 $\Phi_{\mu}(t)$,还预计通过傅里叶变换联系时域和频域行为[见方程(11-32)至(11-34)]。线性响应理论将介电性质与分子的性质 $\Phi_{\mu}(t)$ 联系起来.有几种机理可能是它从 1 衰减到 0 的原因。

• p. 487 •

这一节没有详细讨论结晶性和液晶体系的介电弛豫理论,下面讨论具体体系时再作介绍。

11.4 实 验 方 法

有许多文件证明瞬变电路法.集总电路法及参数分布电路法可用来测定聚合物体系的介电性质,这些方法覆盖的频率范围总计为 $10^{-6}\sim10^{10}$Hz(McCrum 等,1967;Hill 等,1969)。大约在 5 年前,现代化的仪器以及计算机控制数据采集和处理明显改进测试速度,可能获得聚合物体系的准确数据,这里摘要介绍可在特定频带使用的一些测试技术。

在 $10^{-6}\sim1$Hz 频率范围,采用时域或频域方法是合适的。Mopsik(1984)介绍一种频率范围特别宽的仪器用来测定聚合物样品。采用时域测试、同时进行傅里叶数字变换计算 $\varepsilon(\omega)$.这样便获得在 $10^{-4}\sim10^{1}$Hz 范围的介电常数和损耗因子数据。时域方法固有的困难是傅里叶积分的强迫舍位因为数据受频带限制,但是 Mopsik(1984)提出一些方法来克服这困难。Brather(1979)提出另一种变换方法进行数字积分,Ribelles 和 Calleja(1985)和 Attard 等(1987c)将这种方法用于固态聚合物的数据。瞬态方法的优点是它的速度,但舍位和电极极化效应造成实际应用有困难。一种有高阻抗输入附件的低频电桥,即 Solartron 1250 频率响应分析仪能在 $10^{-3}\sim65$kHz 范围进行选频测试,这种仪器特别适合在 T_g 范围研究聚合物。

研究固态聚合物介电性能最常用的频率范围多半是 10—10^5Hz。商品仪器例如 DETA 测试仪(Polymer Laboratories),Wayne Kerr-B221 测定仪,Hewlett-Packard 4272 电感-电容-电阻测定仪及 Gen Rad 1689 数字式电桥,这些仪器的精密度和准确性高,覆盖上述频率范围。有计算机控制的这类仪器在这频率范围和较宽温度范围准确测定介电常数和损耗谱,数据显示在荧光屏上并作为硬拷贝。Hewlett-Packard 4192A 型低频阻抗分析仪提供了一种方便的方法.可在 5Hz 到 13MHz 范围测定介电常数和损耗。

• p. 488 •

10^{5}～10^{8}Hz 范围与集总电路法及参数分布电路法有关，这样的频率范围实验上始终是困难的。Hewlett-Packard 4191A 型射频阻抗分析仪的样品池设计合宜，可以在 10^{6}～10^{9}Hz 范围测试聚合物体系。Cole 等(Cole，1977；Mashimo 等，1983)提出时域反射测量方法，这种方法测量与时间有关的反射系数，样品安放在同轴线中，测试频率为 10^{7}～10^{9}Hz。这种方法采用商品设备，获得聚合物溶液的介电数据(Mashimo 等，1983)。但是，要有丰富的经验才能得到可重复的准确数据(Cole，1977；Clarkson 等，1977)。

研究绝缘性聚合物(例如，聚乙烯，聚四氟乙烯)在微波范围 10^{8}～10^{11}Hz 的介电性质一直沿用传统的微波方法在单一频率下测试，McCrum 等(1967)评论过这些方法。但是，这些测试很费时，很难得到覆盖整个频率范围和样品温度范围的实验数据。因此，近来几乎不用来研究聚合物体系。

关于样品的几何形状，在 10^{-5}到 10^{6}Hz 范围的集总线路测试常常采用平行板或同轴结构。平行板样品的典型尺寸是直径 1cm，厚度 100μm～3mm，样品构成三电极系统(McCrum 等，1967)。Jones 等(1976)研制出一种特别适用但价格便宜的固体样品测试池。

· p. 489 ·

11.5 聚合物体系的实验数据

11.5.1 前言

如上所说，偶极聚合物体系的介电常数和损耗数据通过均方偶极矩提供链构象及结构方面的信息(Volkenstein，1963；Flory，1969)，和链再取向动力学方面的信息(McCrum 等，1967；Williams，1979)。有关各种聚合物体系介电行为的文献十分广泛，这里不能详细评论。因此，只扼要介绍聚合物行为方面的信息，这类信息根据对挑选出来的体系的研究推断出来，并尽力解释关于链动力学的通用模型。

在典型的介电实验中，是在一组频率范围(例如 10～10^{6}Hz)及不同温度条件下，还可能施加压力，测定聚合物体系的介电常数和损耗曲线。如果是聚合物溶液，研究工作还包括溶质浓度 c 范围。实验得到三方面信息：(i)各个过程的弛豫强度 $\Delta\varepsilon_i(T,P,c)$，(ii)平均弛豫时间 $\langle\tau(T,P,c)\rangle=[2\pi f_m(T,P,c)]^{-1}$，(iii)损耗峰的形状，用前面讨论过的经验函数参数或弛豫时间分布来表示，这些信息通常都与温度、压力及浓度有关。下面展示实验数据，要特别强调由介电研究得到的重要信息。因为导致介电弛豫的链运动在各种相态中可能完全不相同，例如溶液、液体、非晶态固体，结晶性固体，液晶性固体，下面介绍这些体系中精选出来的研究工作。

11.5.2 液体和溶液的实验数据

11.5.2.1 柔性链

高温下溶液或液态本体中柔性高分子链的链节运动的时间标尺通常小于 1μs，于是在 1MHz 以上频率区域出现介电吸收。这方面的研究有实验困难，因此在这个频率范围的电介质文献不多。但是，近年来研究聚丁烯酮的二氧己环溶液(Mashimo 等，1983)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯共聚物的苯溶液(Mashimo 等，1982a)，以及聚氧化丙烯的苯溶液

(Mashimo 等,1984),测试频率高达 3×10^9Hz。聚丁烯酮的结果很有意义,观测到两个清晰的介电吸收峰,位于 60MHz 和 1GHz 的吸收峰是由于主链上链段的骨架运动(低频过程)和侧链的运动(高频过程)。如果链段的偶极矩为 μ、主链和侧基运动的偶极矩分量为 μ_b 和 μ_s,那么偶极弛豫的自相关函数为:

· p. 490 ·

$$\langle \mu(0)\cdot\mu(t)\rangle = \mu^2[a_bC_b(t) + a_sC_s(t)] \quad (11\text{-}38a)$$

式中 $a_b=\mu_b^2/\mu^2$,$a_s=\mu_s^2/\mu^2$,$a_s+a_b=1$,$C_b(t)$和 $C_s(t)$分别是 μ_b^2 和 μ_s^2 弛豫的归一化自相关函数。于是,$\langle\mu(0)\cdot\mu(t)\rangle$随时间衰减有两种成分的弛豫,在频域上呈现两个清晰的损耗峰。按物理学观点,这表明侧基的运动在短时间(高频)弛豫 μ_s^2,链段的运动弛豫 μ^2 的其余部分,即 μ_b^2。每个过程的相关时间[$\tau_i=(2\pi f_{mi})^{-1}$,$i=b,s$]差别很大,足以单独观测到每个过程以损耗峰出现。估计很多聚合物体系是 $\tau_b\sim\tau_s$,使得出现简单的宽损耗峰,不能将这种单峰叠合成组分弛豫,因为至少有 6 个可调参数(每个过程 3 个)使不确定性变大。如果侧基运动比主链运动慢得多,μ_s^2 与 μ_b^2 一起弛豫,那么方程(11-38a)成为:

$$\langle \mu(0)\cdot\mu(t)\rangle = \mu^2C_b(t) \quad (11\text{-}38b)$$

即是说低于主链运动的频率时不可能观测到侧基的运动。

以上讨论的链节运动通常都很快,在玻璃态溶剂中降低温度可使这样的运动减慢,如 Adachi 等(Adachi 等,1975,1977;Adachi 和 Ishida,1976)所说的那样。低频下观测到几个弛豫峰,是链段和溶剂的各种运动造成的。

介电弛豫谱对研究溶液或本体状态中聚合物链的远程运动特别有用,因为聚合物链上有一累积偶极矩。Baur 和 Stockmayer(1965)指出低分子量的聚丙二醇呈现两个介电弛豫过程:(i)与分子量无关的高频过程是由于链段的局部运动,(ii)与分子量有关的低频过程是链上累积偶极矩运动的结果。低频(NM)过程可能起因于 Bueche-Rouse-Zimm 类型的正常运动模式(Ferry,1970)。Alper 等(1976)及 Beevers 等(1979)证实聚丙二醇的低频介电过程,他们的样品分子量较低[$M\sim(2-6)\times10^3$]。Beevers 等(1979,1980)在动态 Kerr 效应实验中也观测到聚丙二醇的低频过程。考虑到二级和一级时间相关函数之间的差别,这个过程的频率-温度位置与每个分子量的介电 NM 过程的频率-温度位置还是一致的(Beevers 等,1980)。Johari 和 Monnerie(1986)指出:分子量为 4000 的聚氧化丙烯的 47%甲苯溶液在 T_g 以上有两个弛豫过程(由于局部运动和 NM 过程),T_g 以下有一较宽的过程(由于链节有限的局部运动)。

链上有累积偶极矩的聚合物才显示 NM 过程。由链结构看出聚丙二醇有这样的偶极矩(Baur 和 Stockmayer,1965;Stockmayer,1967)。顺式聚异戊二烯也有这种特性,它的未稀释(本体)状态(Adachi 和 Kotaka,1983,1984,1985)及溶液(Adachi 和 Kotaka,1988;Adachi 等,1989a,b,c 及其参考文献)都呈现介电吸收峰,这些吸收峰是因为链节的局部运动(叫做 LS 过程)和 NM 过程。图 11-2 是不同分子量的顺式聚异戊二烯本体的介电常数和损耗数据。由图可见高频区域有 LS 过程,LS 过程的频率位置与分子量无关。NM 过程出现在 $10^4\sim10^6$Hz 频率范围,最大损耗值的频率随样品分子量增加而迅速减小。Adachi 和 Kotaka 指出:分子量为 $10^3\sim10^5$ 的各种样品的 LS 过程和 NM 过程的频率-温度关系服从 Vogel 方程[方程(11-23)]。图 11-3 是样品温度为 320K 时 NM 过程的弛豫时间与分子量的关系。图 11-3 的特征是有两段直线,直线斜率在 $M=10^4$ 左右发生变化。低

于这个分子量，可以认为NM过程是链的正常运动模式引起的，正常运动模式是Rouse和Zimm提出来的，这个概念也用于聚合物的力学弛豫(Ferry，1970)和聚合物的介电弛豫(Baur和Stockmayer，1965；Stockmayer，1967)。大约在$M=10^4$以上$\log\tau$对$\log M$作图的斜率增加到3.7，类似于缠结聚合物体系的最大力学弛豫时间关系，即众所周知的"3.4次方定律"(Ferry，1970；Graessley，1974；Adachi和Kotaka，1985)。显然，低于或高于发生缠结的临界分子量M_c时NM过程的机理不同。如$M>M_c$，考虑过许多模型，其中重要的是de Gennes(1971，1979)及Doi和Edwards(1978)提出的链在假设的管子中运动的蛇行模型(repation model)。管子理论(tube theory)可以半定量地解释顺式聚异戊二烯本体在$M>M_c$时的介电NM过程及其与分子量的关系。由此可见介电弛豫谱可能提供分子链远程运动方面的重要信息。

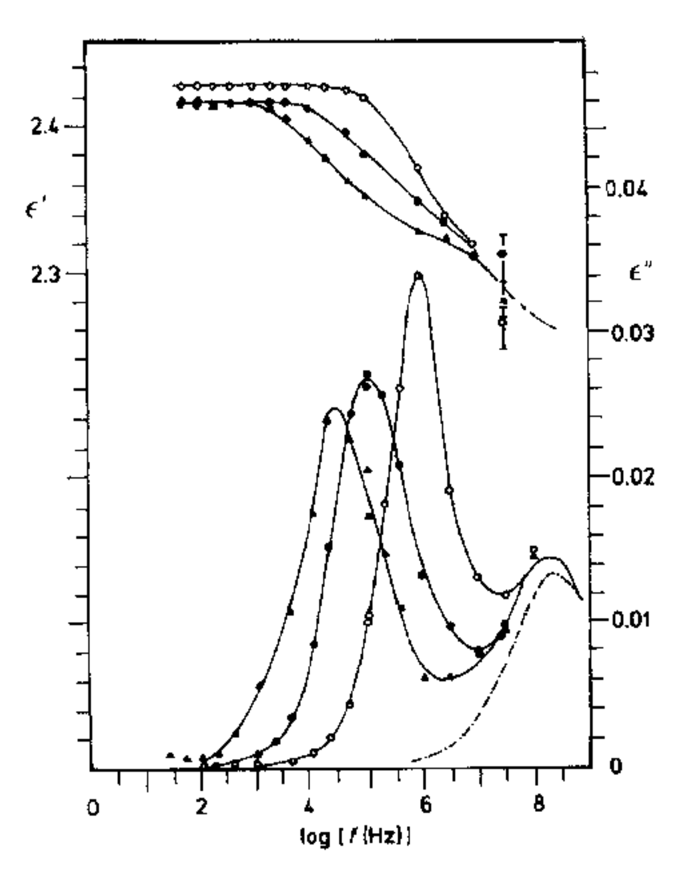


图11-2　顺式-聚异戊二烯本体的ε'和ε"与频率的关系。分子量M_n约为10^3，3.3×10^4和6.6×10^4，分别用○，●和△表示。样品温度320K(Adachi和Kotaka，1985)

如$M>M_c$弛豫时间τ与M的关系更明显，这种情况表明观察聚合物的NM过程可能有困难。例如，Adachi和Kotaka发现：如顺式聚异戊二烯$M\simeq10^4$，温度为320K，则LS过程的$\log f_m$为8.5，NM过程的$\log f_m$为0.5。降低温度NM过程迅速移向不能达到的低频。Adachi和Kotaka(1988)推导出整个分子链的偶极运动自相关函数为

• p. 491 •

$$\Phi_\mu(t)=\frac{\mu^2\langle \boldsymbol{r}_i(0)\cdot\boldsymbol{r}_i(t)\rangle+\sum_i\sum_j\langle\mu_{\perp}^i(0)\cdot\mu_{\perp}^j(t)\rangle}{\mu^2\langle \boldsymbol{r}_i(0)\cdot\boldsymbol{r}_i(t)\rangle+\sum_i\sum_j\langle\mu_{\perp}^i(0)\cdot\mu_{\perp}^j(t)\rangle}\tag{11-39}$$

• p. 492 •

式中μ是1个链单元的偶极矩平行分量，$\boldsymbol{r}_i(t)$是链上键向量的向量和，因此$\langle \boldsymbol{r}_i(0)\cdot\boldsymbol{r}_i(t)\rangle$是参比链$i$的末端-末端向量的时间相关函数。$\langle\mu_{\perp}^i(0)\cdot\mu_{\perp}^j(t)\rangle$表示链段偶极矩的垂直分量相对于链轮廓线的运动，这些相关函数导致与分子量无关的高频LS过程。NM过程对应于相关函数$\langle \boldsymbol{r}_i(0)\cdot\boldsymbol{r}_i(t)\rangle$表示的末端-末端向量弛豫，由$M<M_c$(应用Rouse Zimm模型)到$M>M_c$这过程的机理发生变化，缠结导致弛豫时间的$M^{3.7}$定律。

Adachi 等观测到顺式聚异戊二烯在良溶剂苯和甲苯中(Adachi 和 Kotaka, 1988; Adachi 等,1989a,b,c)及 θ 溶剂二氧己环(Adachi 和 Kotaka,1988)中的 LS 过程和 NM 过程。单分散聚合物样品的浓溶液(20%～100%溶质)显示介电 NM 过程,其强度大约是高频 LS 过程的两倍。在缠结区域以下 $\tau_{NM} \sim M^m$ 关系式中指数 m 为 2.0 ± 0.2,按 Rouse 理论 $m=2$,按 Zimm 理论 $m=1.5$。浓度高于缠结条件时,20%,30%及 50%溶液的实验值 $m=4.3$,估计值 $m=3.5$。修正管子运动理论使之包含管子解缠结过程,因为 Klein (1978)不能合理解释这些实验得到的 m 值偏高。Adachi 等人的研究说明了介电弛豫谱如何能提供有关在液态本体中或溶液中的整个高分子链的远程运动方面的详细信息。顺式聚异戊二烯链的链节运动及末端-末端运动偶极矩较小,介电吸收峰的 $\varepsilon''_m \leqslant 5 \times 10^{-2}$。Adachi 等使用高性能测试装置,可以在 20Hz 到 300kHz 频率范围准确测定损耗峰。

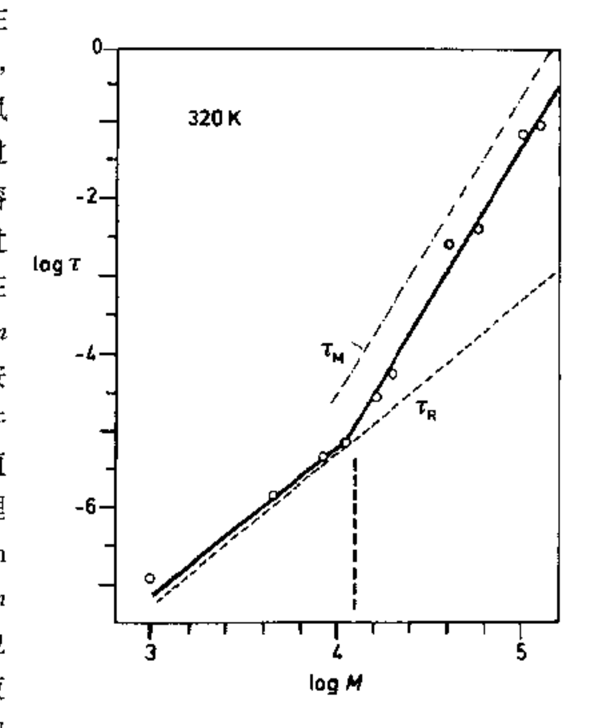


图 11-3 顺式-聚异戊二烯 NM 过程的弛豫时间-分子量关系,样品温度 320K。—·—·—线代表最大力学弛豫时间,-------线表示 Rouse 理论的最大弛豫时间(Adachi 和 Kotaka,1985)

11.5.2.2 棒状链

合成的多肽,例如聚-γ-苯基 L-谷氨酸,和某些聚异氰酸烷基酯在溶液中是棒状分子。它们的链上也有累积偶极矩,由于分子一小步一小步的旋转扩散溶液显示低频介电弛豫过程。A. Wada 研究多肽溶液的介电性质,Yu 等(Yu 等,1966)及 Bur 和 Robert(1969)研究聚异氰酸烷基酯。这里仅讨论聚异氰酸烷基酯方面的工作。

· p. 493 ·

Bur 等指出聚异氰酸正丁酯溶液在低频有介电吸收,是由于分子再取向。M 高达约 10^5 时分子还是棒状的,分子量更高时分子链倾向于形成刚性螺旋状构型。Beevers 等(1977)研究并详细讨论聚异氰酸正丁酯和聚异氰酸正己酯溶液的介电和动态 Kerr 效应。他们的结果支持 Bur 等的结论。

棒状溶质分子浓度高时可能形成溶致液晶(LC)溶液。Aharoni 指出溶质浓度大约超过 30%时较高级的聚异氰酸烷基酯均聚物和共聚物形成液晶溶液。Moscicki, Aharoni 及 Williams 报道异氰酸(正丁酯/正壬酯)共聚物及聚异氰酸正己酯实验结果,从各向同性溶液经过两相区到溶致向列相液晶溶液时呈现复杂的介电行为(Moscicki 等,1981,1982; Moscicki 和 Williams,1983a,b)。图 11-4 是聚异氰酸正己酯(PHIC)(分子量 7.6×10^4)甲苯溶液的介电吸收数据,浓度范围从 4.9%到 40%溶质,样品温度 292K。浓度为 4.9%～

21.4%的样品有一较宽的介电吸收峰，这个峰是由于在各向同性溶液中棒状分子的再取向运动。在这个浓度范围吸收峰高度与浓度成正比；由于溶液粘度增加最大损耗的频率减小。浓度高于21.4%，峰高略为减小[原书写成增加。图11-4曲线5(浓度25%)比曲线4(浓度21.4%)高度稍低——译者注](浓度为25%)，然后损耗峰强度明显减小，峰变宽并移向高频。图11-5分别是$\log f_m$，静态介电常数ε_0和损耗峰高度ε''_m与浓度关系。由图11-4和11-5数据看出：$c \geqslant 25\%$形成的两相区是各向同性相和溶致液晶相的混合物，$c \sim 35\%$以上是均匀的液晶相。棒状分子在液晶相不可能整体再取向，它们的运动是在向列相液晶势场限定的等效圆锥中的角度变化，变化幅度为几度。Warchol和Vaughan(1978)、Wang和Pecora(1980)(也参考Williams，1983b)提出这些运动的模型，他们推导出棒状分子在WVWP圆锥中发生自由的小步旋转扩散时的偶极矩相关函数，如果锥角$\theta_0 \leqslant \pi/3$那么

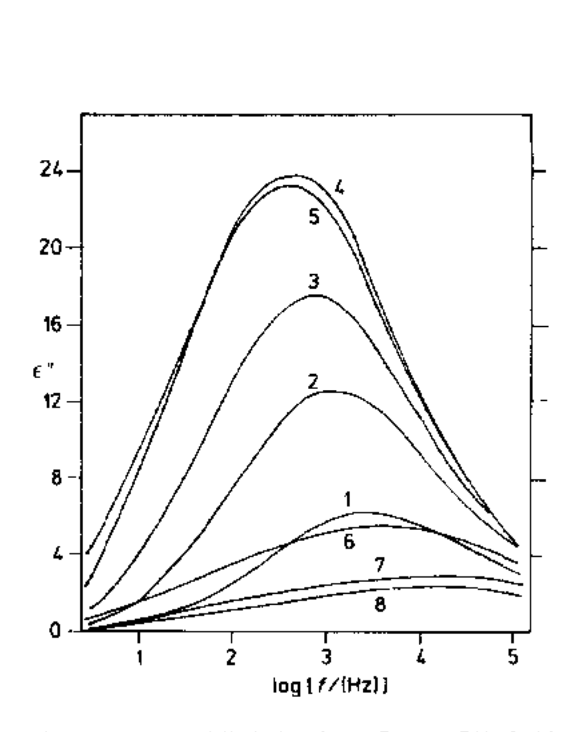


图11-4　PHIC甲苯溶液ε''与$\log[f(\mathrm{Hz})]$关系，样品温度292.2K。曲线1～8对应的浓度分别是1.9、10.0、14.8、21.4、25.0、30.6、35.3和40.4%聚合物(W/W)(Moscicki等，1982)

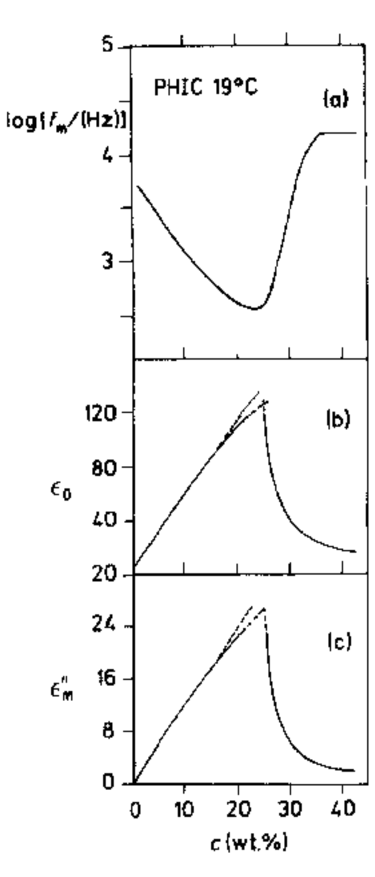


图11-5　PHIC甲苯溶液(a)$\log[f_m(\mathrm{Hz})]$、(b)ε_0和(c)ε''_m与溶质浓度(%W/W)关系，样品温度292.2K(Moscicki等，1982)

·p.494·

$$\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle \simeq \mu^2 \{ D_0^0 + D_1^0 \cdot \exp[-\nu_1^0(\nu_1^0 + 1) \cdot D_r t] \} \tag{11-40}$$

式中D_0^0、D_1^0和ν_1^0与θ_0有关，D_r是棒状分子的旋转扩散系数。由方程(11-40)看出$\mu^2 D_0^0$是不弛豫的因为运动限定在圆锥[翻转运动(flip-flop motion)除外]；介电吸收强度与D_1^0成正比。有效弛豫时间是

$$\tau = [\nu_1^0(\nu_1^0 + 1) D_r]^{-1} \tag{11-41}$$

若是各向同性转动 $\mu_1^2=1$ 因此 $\tau=(2D_r)^{-1}$；但是圆锥中的运动其 μ_1^2 随 θ_0 减小而迅速增加(Wang 和 Pecora，1980)，τ 值明显减小。从各向同性溶液到液晶相，预计损耗峰强度不降低并移向高频，于是可以解释图 11-4 和 11-5。Moscicki 和 Williams 应用 Flory 模型(Moscicki 和 Williams，1983a 及其参考文献)还计算多分散棒溶液的相行为，结合棒在圆锥中的介电弛豫的 WVWP 模型及棒在各向同性溶液中各向同性扩散的 Perrin-Doty 模型，可能合理解释 PHIC 在其各向同性相、两相区以及液晶相的大部分介电行为(Moscicki 和 Williams，1983b)。

11.5.3 非晶态固体聚合物的实验数据

对非晶态聚合物的介电性质已有大量详细评论(McCrum 等，1967；Ishida，1969；Williams，1979，1985；Pethrick 和 Richards，1982；Williams，1989 及其参考文献)。所有非晶态聚合物都呈现两个弛豫过程即 α 和 β。α 过程是由于链大尺寸的微布朗运动，温度低于玻璃化转变温度 T_g 时 α 过程变得很慢。β 过程是由于链的受限制的运动，通常在玻璃态观测到 β 过程。所有非晶态固体聚合物的介电弛豫有一些共同特征，与化学结构，分子量分布及等规度无关，与材料是均聚物或无规共聚物无关。

· p. 495 ·

图 11-6 是弛豫示意图，图中画出所有非晶态聚合物的各种弛豫过程。α 过程服从 11.2.3 节讨论过的 Vogel(或 WLF)方程，接近 T_g 时这个过程的频率迅速移到很低值。β 过程通常是较小较平坦的过程，T_g 以下观测 β 过程，这过程服从 Arrhenius 方程。随着温度升高通过 T_g 时，持续出现 β 过程直到与 α 过程合并形成 αβ 过程，αβ 过程弛豫所有的均方偶极矩。

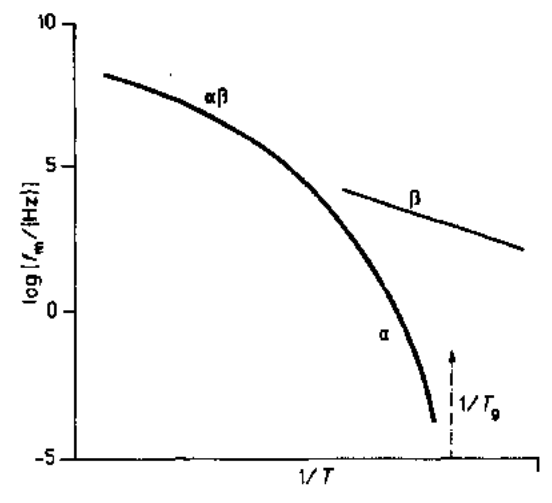


图 11-6 非晶态聚合物 α、β 及(αβ)吸收的 log[f_m(Hz)]与温度倒数关系(示意图)

很多聚合物，如聚氯乙烯，聚乙酸乙烯酯、全同立构聚甲基丙烯酸甲酯，芳香族聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，高分子量聚对苯二甲酸乙二醇酯及高分子量聚氧化丙烯，有如下关系：$\Delta\varepsilon_\alpha>\Delta\varepsilon_\beta$。但有些体系是 $\Delta\varepsilon_\beta>\Delta\varepsilon_\alpha$，如聚甲基丙烯酸乙酯，无规及间同立构聚甲基丙烯酸甲酯。施加压力可以颠倒后一类聚合物 α 和 β 过程的相对强度。施加压力使 $\Delta\varepsilon_\beta$ 明显减小而同时 $\Delta\varepsilon_\alpha$ 增加，这表明 α 和 β 过程有内在联系，尽管它们的运动机理完全不同(Williams，1979；Williams，1966a，b；Sasabe 和 Saito，1968)。不必讨论各个聚合物的实验数据，按照分子链有代表性的偶极重复单元部分再取向(β 过程)或总体再取向(α 过程)观点，可以理解非晶态聚合物介电弛豫行为的大部分特征(Williams 和 Watts，1971a，b，c；Williams，1979)。假设基团可能有一局部环境范围(概率为 ${}^0p_r$)、短时间在指定环境"r"中发生部分弛豫，用弛豫强度 $\mu^2\cdot q_{\beta r}$ 和相关函数 $\phi_{\beta r}(t)$ 来表征。将所有部分弛豫相加，微布朗运动弛豫剩余的弛豫强度 $A_\alpha=\mu^2\sum^n p_r(1-q_{\beta r})$，其相关函数为 $\phi_\alpha(t)$。基团运动的总相关函数为

$$\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle = \mu^2 \phi_\alpha(t) \left[A_\alpha + \sum{}^{n} p_r q_r \phi_{\beta r}(t) \right] \qquad (11\text{-}42)$$

· p. 496 ·

图 11-6 所示弛豫图与这种概念是一致的。如果 $T<T_\gamma$，那么 $\phi_\alpha(t)$ 很慢只能观察到 β 过程。若 $T\sim T_g$，ε″对 $\log f$ 作图 α 和 β 过程同时存在。温度更高时 $\phi_\alpha(t)$ 比 β_r 弛豫衰减快，此时 $\langle\mu(0)\cdot\mu(t)\rangle=\mu^2\phi_\alpha(t)$，因此 αβ 过程和 α 过程有同样机理。由方程(11-42)得到守恒定律即 $\Delta\varepsilon=(\Delta\varepsilon_\alpha+\Delta\varepsilon_\beta)$，因为如果减小(例如，增加压力)β 过程的强度那么必然增加 A_α 以确保弛豫所有的 μ^2。

实际上，各种聚合物的 α 过程和 β 过程的弛豫图差别很大(McCrum 等，1967)。某些聚甲基丙烯酸烷基酯出现 $\Delta\varepsilon_\beta>\Delta\varepsilon_\alpha$，值得进一步说明。这些聚合物的酯基悬挂在主链上，在处于固态的邻近链造就的局部环境中酯基的运动完全与主链无关，因此在正常条件下这个过程弛豫大部分 μ^2。增加压力明显改变运动的程度，但不改变运动的平均速度(Williams，1966b)，于是 $\Delta\varepsilon_\beta$ 减小而 $\Delta\varepsilon_\alpha$ 增加。全同立构聚甲基丙烯酸甲酯呈现 $\Delta\varepsilon_\alpha>\Delta\varepsilon_\beta$，这说明阻碍了酯基的局部运动。

· p. 497 ·

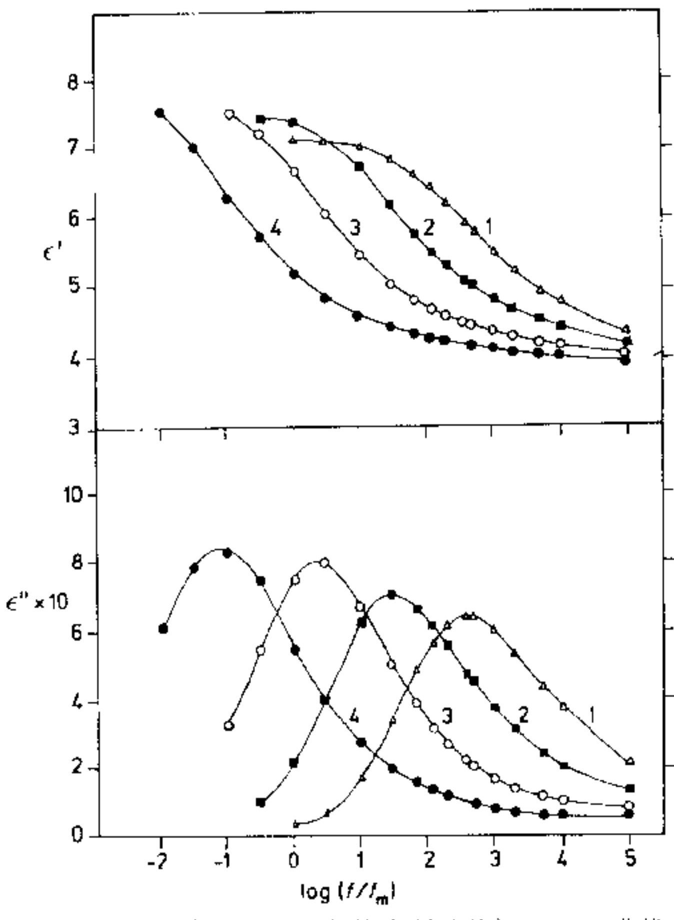


图 11-7　聚丙烯酸乙酯[1] ε′和 ε″与 $\log(f/f_m)$ 的关系，样品温度 273.2K。曲线 1、2、3、4 对应压力为 1，340，690 和 1020bar (Williams 和 Watts，1972a)

1) 原文是聚甲基丙烯酸乙酯，根据上文、图 11-8 以及 α 弛豫位置(273.2K)，应为聚丙烯酸乙酯。—— 译者注

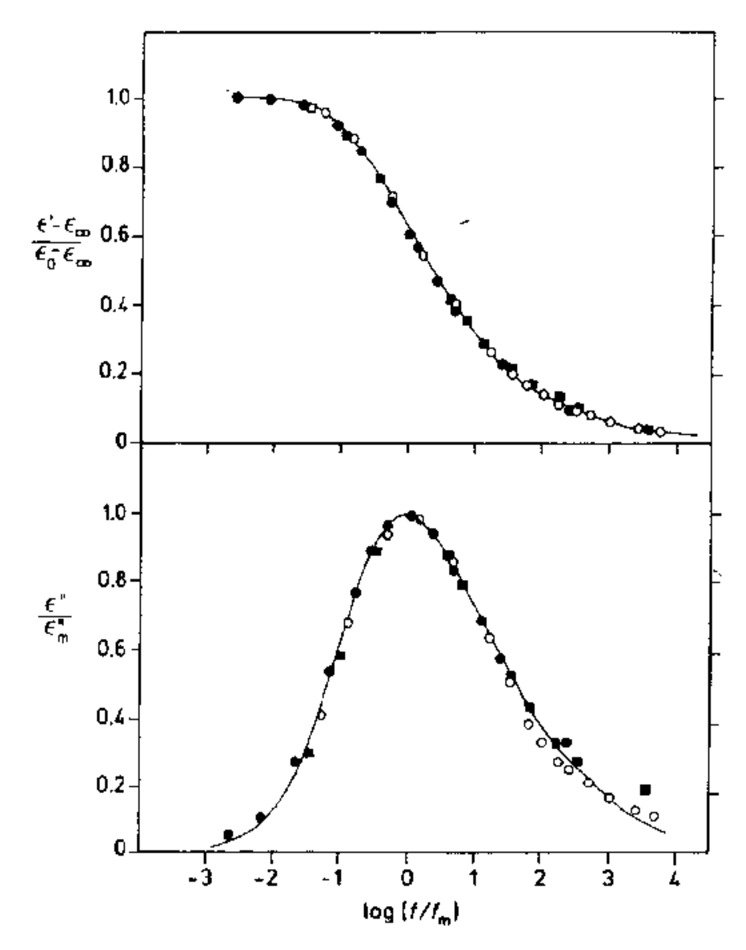


图 11-8 聚丙烯酸乙酯介电常数及损耗归一化组合曲线，数据来自图 11-7。符号●，□和■分别对应 1，340 和 690 bar。实线是用 KWW 函数计算值，$\beta=0.38$(Williams 和 Watts，1971a)

实验发现压力对非晶态聚合物 α 过程的频率位置影响很大。图 11-7 是聚丙烯酸乙酯 α 弛豫的介电常数及损耗曲线(Williams 和 Watts，1971a)。随着压力增加损耗曲线迅速移向低频，曲线高度略有变化但形状不变。$(\partial \log f_m/\partial P)_T$ 的范围为 $1-4\text{kbar}^{-1}$，与样品的温度及压力有关。定容和定压下表观活化能 Q_V 和 Q_P 的范围分别为 100～160 和 160～240kJ·mol^{-1}，由此得出 $Q_V/Q_P \simeq 0.70$，于是怀疑简单的自由体积理论是否能用于这些数据(见 11.2.3 节)。介电常数及损耗因子的组合曲线如图 11-8 所示。损耗曲线宽而不对称，是非晶态聚合物介电 α 弛豫的典型曲线(Williams 等，1972)。虽然用 Davidson-Cole 或 Havriliak-Negami 函数可以近似拟合这样的组合曲线，但用 KWW 函数变换即方程(11-12)拟合更合理。图 11-8 中的实线是用 $\beta=0.38$ 计算的结果，与实验数据符合。Williams 等发现：用 KWW 函数的频率变换，β 值取 0.4～0.7，但通常取 0.5 左右，可能拟合若干非晶态聚合物的 α 过程，如聚乙酸乙烯酯，聚丙烯酸甲酯，聚氧化丙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚辛酸乙烯酯，丙烯腈-丁二烯共聚物(40：60)，苯乙烯-对氯苯共聚物及苯乙烯-丙烯腈共聚物(Williams 等，1971；Williams 和 Watts，1971a，b；Williams 等，1972；Cook 等，1975)。KWW 函数较好地表示化学结构极不相同的各种聚合物的介电 α 弛豫，这引起人们的兴趣并成为非常注目的课题(Williams，1982a，b，1985；Ngai 等，1986；Ngai 等，1987a，b；Rendell 和 Ngai，1985)。KWW 函数也合理表示非晶态聚合物在玻璃化转变区域的其它

弛豫现象，包括力学弛豫，核磁共振弛豫及体积弛豫，准弹性光散射及荧光去极化(Williams，1982a，b，1985，1989；Ngai 等，1986；Matsuoka 等，1985；Rendell 等、1987；及其参考文献)。研究非晶态聚合物各种弛豫过程时经常出现的 KWW 函数也用于研究小分子玻璃态体系(Williams，1975，Williams 和 Hains，1971，1972；Williams 和 Crossley，1977)及离子体系(Moynihan 等，1976)。分子动力学中普遍存在的 KWW(或拉伸的指数)函数是对理论家的最大挑战。玻璃态聚合物或非聚合物运动的协同性是低频过程动力学各种模型的共同基础，但是导致 KWW 行为的正确公式一直在讨论中[参阅 Williams(1985)，Blumen(1987)，考虑各种模型包括缺陷扩散模型，动力学 Ising 晶格模型及 Shlesinger 和 Montroll 的连续时间-无规行走模型(1984)]。Ngai 和 Rendell(Ngai 等，1986，1987a，b；Rendell 和 Ngai，1985)从弛豫量 h 的速度方程出发

• p. 498 •

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = -W(t) \cdot h \tag{11-43}$$

如果 $W(t)$ 等于常数，那就是单一弛豫时间过程。如 $W(t)$ 有下面形式：

$$W(t) = W_0(\omega_c t)^{-n} \tag{11-44}$$

即带有参数 ω_c 和 n 的与时间有关的速度系数。若是等温过程，将方程(11-44)代入方程(11-43)积分后得到 KWW 公式

$$h(t) = \exp[-(t/\tau)^{1-n}] \tag{11-45}$$

式中

$$\tau = [(1-n)\omega_c^n \tau_0](1-n)^{-1} \tag{11-46}$$

以及 $\tau_0 = W_0^{-1}$。根据 Ngai 等的计算结果：如果 n 小于 1 则弛豫的复杂程度增加。将方程(11-43)至(11-46)用于玻璃态聚合物的等温和非等温弛豫过程是成功的。Ngai 等认为应当把方程(11-43)看作他们的"耦联模型"的出发点，他们扼要介绍了可能推导出这个方程的各种模型(Ngai 等，1986，1987a)。Ngai 和 Rendell(1987)应用 KWW 方法拟合 Adachi，Okazaki 及 Kotaka 关于聚(2，6-二氯-1，4-苯醚)氯苯溶液的介电数据。聚合物浓度从 2.5%增加到 56.9%时损耗峰从～10^7Hz 移到～$10^{3.5}$Hz，在 KWW 意义上损耗峰变宽。Adachi 等所用的聚合物浓度都低于缠结条件。采用重叠合法计算每种溶液的 KWW 参数 β，其值从稀溶液时的 1.0 逐渐变化，最浓溶液为 0.38。

• p. 499 •

对非晶态聚合物介电 α 过程的诸多研究中 Mashimo 等(1982b)关于聚醋酸乙烯酯的工作可能是最全面的，他们使用的频率范围是 10^{-6}～10^6Hz，用 Havriliak-Negami 方程拟合损耗曲线。

偶极非晶态聚合物介电常数范围为 2～20。由于成对腈基的极性高，非晶态聚(偏二氰乙烯/乙酸乙烯)(VDCN/VAc 共聚物)的介电常数特别高(Furukawa 等，1986)。图 11-9 和 11-10 是 VDCN/VAc 1∶1 交替共聚物的介电常数及损耗谱。频率最低区域损耗因子增加说明有电导过程(曲线斜率为－1)，而介电常数增加是由于电荷迁移引起电极极化。将样品看作与电阻并联的复合电容，该电阻与电极极化产生的等效电容 C_{el} 串联，而 $\varepsilon''_{el} \propto (i\omega)^{-m}$，式中 m 是经验指数，这样 Furukawa 等便能将观察的介电常数和损耗分解成各种成分。例如，图 11-11 是 190℃结果，拟合很好。由图 11-11 看出，190℃时的静态介电

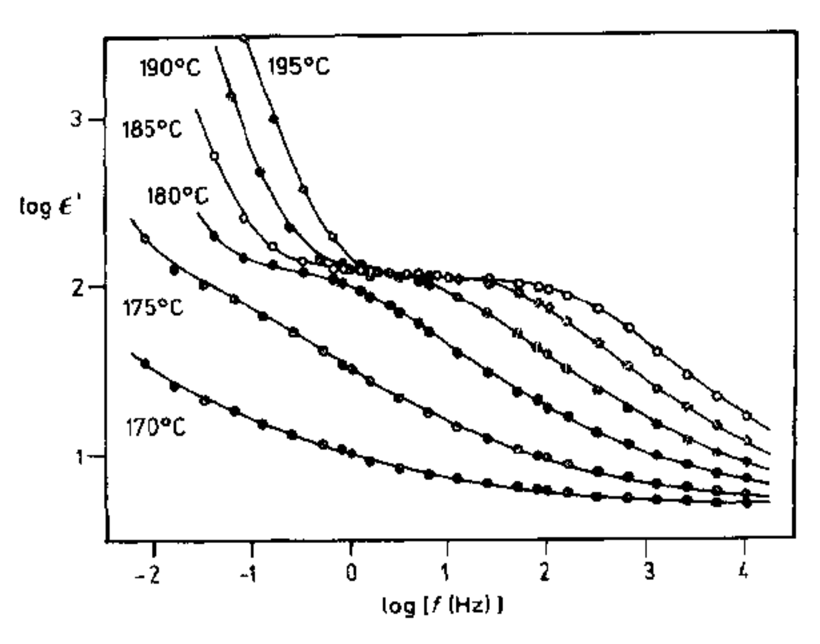


图 11-9 VDCN/VAc 共聚物在不同温度的 logε′与 log[f(Hz)]关系(Furukawa 等,1986)

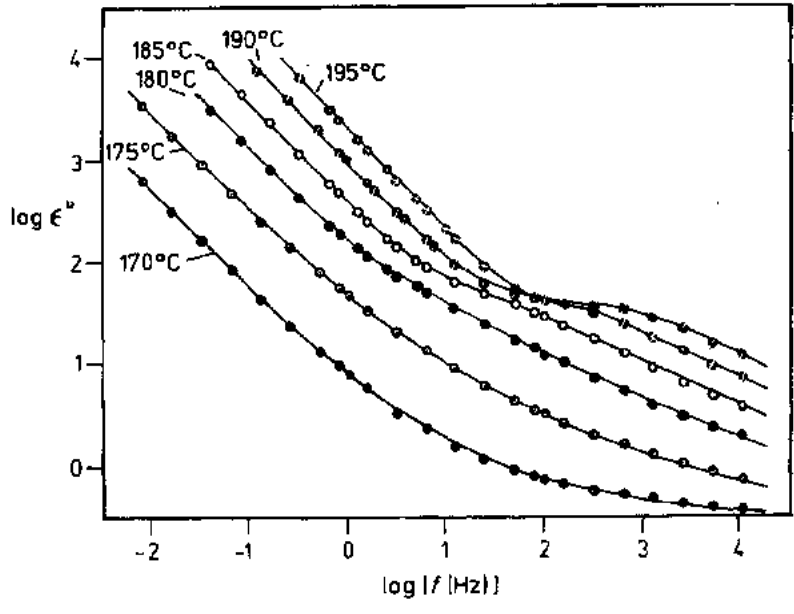


图 11-10 VDCN/VAc 共聚物在各种温度下的 logε″与 log[f(Hz)]关系(Furukawa 等,1986)

常数大约是 120,远高于其它偶极聚合物的值(聚乙酸乙烯酯～9.5,聚丙烯腈～43)。用 Havriliak-Negami 方程拟合损耗曲线,方程参数 $a=0.8, b=0.6$[见方程(11-9)]。这个过程(α 过程)的频率-温度位置服从 WLF 方程,各参数为 $T_g=170$ C,$C_1=17.0$,$C_2=51$。这些数据说明如何从实测介电常数及损耗曲线中分离出被电导和电极过程部分遮蔽的偶极弛豫过程。Furukawa 等(1986)指出 VDCN/VAc 共聚物有很强的压电活性,由于材料的静态介电常数很大因而极化电场也很大时,压电活性与极化电场诱导的剩余极化率成正比。

· p. 500 ·

以上主要讨论非晶态聚合物的 α 弛豫。β 弛豫总是很宽,在损耗因子的频率图上其半

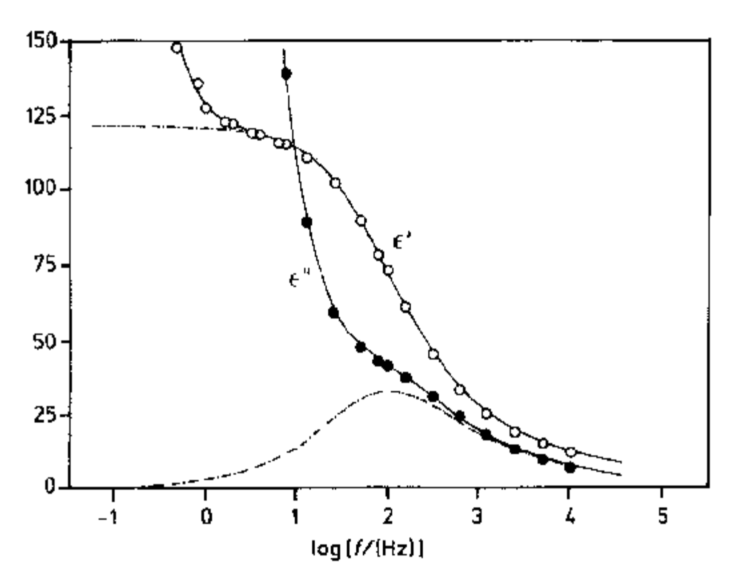


图 11-11　比较 VDCN/VAc 共聚物的观测数据(○,●)与拟合曲线,190℃。线 —·—·—·— 表示偶极弛豫过程曲线(Furukawa 等,1986)

宽度为 4~6 个 10 进位。这样大的宽度是由于各个局部运动的速度极不相同,局部环境各不相同[见方程(11-42)]。β 弛豫的特征是所有聚合物都服从 Arrhenius 定律即方程(11-15)。压力对 β 过程的 $\log f_m$ 影响不大(Williams,1966a,b,1979,Williams 和 Watts,1971c)。压力对弛豫强度 $\Delta\varepsilon_\beta$ 的影响更有意义。施加 2 kbar 压力,聚对苯二甲酸乙二醇酯的 ε''_m 减小 20%(Williams,1966a);施加同样压力聚氯乙烯的 ε''_m 减小 50%(Williams 和 Watts,1971c)。对聚甲基丙烯酸乙酯施加 2 kbar 压力,$T<T_g$ 时 ε''_m 减小情况与聚氯乙烯类似,$T\sim T_g$时 $\Delta\varepsilon_\beta$ 减小 3 倍(Williams,1966b)。总之,施加压力都减小运动程度。聚甲基丙烯酸乙酯和聚氯乙烯对压力响应有性质上的差别,表明施加压力抑制了 PEMA 中酯侧基的运动。关于 β 过程的运动机理,不考虑简单模型因为简单模型必定导致单一弛豫时间过程。Johari 和 Goldstein 首先观察到非聚合物玻璃态液体的 β 过程(Johari 和 Goldstein,1970;Johari,1987 及参考文献),其机理与聚合物玻璃一样。所有玻璃态体系的介电 β 弛豫可能是由于在各种暂时的局部环境中的受限制的再取向运动(Williams 和 Watts,1971a),如方程(11-42)表示的那样。

· p. 501 ·

11.5.4　结晶性聚合物的实验结果

11.5.4.1　前言

部分结晶聚合物大致分为两类:(A)结晶度 X 不超过 50%,(B)X 约大于 80%。熔融结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯,尼龙 6-6 和 6-10 属于 A 类;高密度聚乙烯,全同立构聚丙烯及聚甲醛属于 B 类。A 类材料的非晶相可以是玻璃状的或流动的,取决于样品温度;这种非晶相显示非晶态聚合物那样的多重弛豫。B 类材料的非晶相与非晶态聚合物本体不一样,有时把它看成是晶体表面和晶体内的无序区。可以估计到这两类结晶聚合物的介电弛豫行为完全不同。对一些结晶聚合物的介电性质已有详尽的评论和讨论(McCrum 等,

1967；Williams，1979，1982a，b，1989），建议读者参考这些论文可以得到全面的资料及分析。结晶聚合物介电性质的意义与它们的种种应用有关，例如作高质量电绝缘材料（聚乙烯，聚四氟乙烯），作压电和热电材料（聚偏氟乙烯和有关的共聚物），以及磁带的塑料基材（聚对苯二甲酸乙二醇酯）。下面扼要介绍部分聚合物的介电性质。

11.5.4.2 高结晶度聚合物

聚乙烯化学结构简单，又广泛用作电缆绝缘材料（例如，海底电话电缆），在结晶聚合物中占有特殊位置。因为 CH_2 基团的偶极矩很小，纯净的聚乙烯样品的损耗因子可能低到测量极限（$\varepsilon''<10^{-5}$）。实际上材料总有轻微氧化，结果在链上出现羰基，羰基在无序区和晶区呈现固有的运动。可以用介电弛豫谱研究这些运动，这方面的实验工作已有大量报道（McCrum 等，1967；Ishida，1969；Wada，1977；Hoffman 等，1966；Ashcraft 和 Boyd，1976）。也研究过氯化聚乙烯（Matsuoka 等，1972；Ashcraft 和 Boyd，1976）及含 0.5%～1%一氧化碳共聚单体的乙烯和一氧化碳共聚物。观察到几个系列的三个弛豫区，按温度降低的顺序分别是 α，β 和 γ 弛豫。Ashcraft 和 Boyd（1976）发表轻度氧化或氯化的低密度和高密度聚乙烯的大量数据。羰基或 C—Cl 基团总是起运动探针作用，探查即使是纯净聚合物中的各种运动。有以下重要发现：

· p. 502 ·

（i）认为 α_c 过程是晶片中的分子链的转动-平移。熔融氧化线性聚乙烯时没有出现 α 过程支持这种机理。Fröhlich（1958）及 Hoffman 等（1966）提出转动-平移模型，他们指出：对于链长大约在 40 Å 以下的短烷烃链，运动是刚性棒的运动；链长度更长、相当于片晶长度时，链扭转促使链再取向，导致这过程有恒定的表观活化能。Mansfield 和 Boyd（1978）计算过扭转促使的再取向过程的构象能量。他们发现长度大约是 12 个 CH_2 单元的扭转区参与再取向，这样的扭转区域均匀分布在主链上因此穿过晶片。鉴于各种聚乙烯的 α 弛豫有大量可用的实验数据，以及成功地表示出弛豫参数与分子长度的关系（Hoffman 等，1966；Ashcraft 和 Boyd，1976；Mansfield 和 Boyd，1978），这个过程的机理可能是研究过的所有结晶聚合物理解得最好的。

（ii）β 过程是聚合物"非晶"区中链段的运动，与非晶态聚合物的 α 过程类似，β 过程的活化能很大（220kJ·mol^{-1}）。低密度聚乙烯的 β 过程更明显。

（iii）γ 过程是混合过程，包含非晶区和晶区的贡献（Hoffman 等，1966）。Kakizaki 等（1985）支持这种观点，他们研究线性聚乙烯的介电弛豫，力学及核磁共振弛豫，认为 γ 过程起源于晶片间的非晶区及晶片表面的非晶区的运动。而 Ashcraft 和 Boyd（1976）认为介电 γ 过程起源于非晶相。如同非晶态聚合物的 β 过程，氧化和氯化聚乙烯的 γ 过程在频域上很宽。Ashcraft 和 Boyd（1976）提出这种起因的理由是非晶相中的链段出现在各种局部环境中，每种环境有其再取向局部位垒体系。结果是 γ 弛豫的活化能分布宽，因此介电吸收峰很宽。这种解释与非晶态聚合物的 β 过程十分类似[见方程（11-42）]。

· p. 503 ·

对高结晶度聚合物的介电性质作大量研究，例如聚甲醛，聚氧化丙烯及聚氧化丁烯（McCrum 等，1967；Wetton 和 Williams，1965）。按温度降低顺序，观察到 β 和 γ 两个弛豫过程。Ishida 等（1965）指出聚甲醛单晶薄片只显示 γ 过程，而同样的试样经熔融和冷却后成为熔融结晶本体试样，这种试样呈现 γ 和 β 过程。Ishida 等的实验结果证明 γ 过程是由

于晶体缺陷区域内的醚偶极和片晶表面上无序区域内的醚偶极的运动。β过程是由于晶体表面以外的非晶区的运动,晶体明显阻碍这种运动,如聚对苯二甲酸乙二醇酯那样(后面讨论)。样品温度从35℃降到-75℃时聚甲醛本体的β损耗峰明显变宽,表明晶区对非晶区运动的限制更多。

上述研究结果证明:应用介电弛豫谱可以检测结晶聚合物的各种运动过程;随着样品温度降低损耗过程变宽,这说明晶区影响了非晶区的运动。

Sayre 等(1978)讨论压力对介电α弛豫及γ弛豫的影响,Gilchrist(1978)和 Yano 等(1977)发表聚乙烯在液氦温度的介电数据。Gilchrist 和 Yano 等检测到纯净聚乙烯中羟基运动,介电谱上出现低频-低温介电吸收峰。

• p.504 •

11.5.4.3 中等结晶度聚合物

很多聚合物材料可以自熔体结晶得到中等结晶度试样,其中尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯有特殊意义,因为它们一直有商业重要性。McCrum 等(1967)讨论过这些聚合物的介电性质。以尼龙为例,观察到多重弛豫区,α过程是由于非晶区中酰胺基的运动,降低样品温度α过程明显加宽,这说明晶区阻碍非晶区的运动。Boyd 和 Porter(1972)发现:从结晶固体到熔体尼龙 6-10 都有介电α过程,这证明α过程发生在固体中的非晶区。聚合物熔融时介电α过程的强度增加两倍,因为形成更多的非晶相必然减少介电上不活泼的结晶相。Yemni 和 Boyd(1979)研究奇数尼龙,尼龙 77 和 11,发现它们的α过程介电强度大于偶数尼龙的弛豫强度,这种现象与下面事实是一致的:奇数尼龙中垂直于链轴的偶极矩分量彼此是平行的,而偶数尼龙中彼此是对置的。这些结果证明介电弛豫行为对链结构及构象敏感,而动态力学弛豫没出现这种现象。分子间氢键作用使尼龙中酰胺基的运动更加复杂。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种没有氢键的线性聚合物,有中等结晶度。Reddish(1950)首先在较宽频率范围和温度范围研究 PET,他发现熔融结晶试样有清晰的α及β弛豫,α弛豫是由于非晶区中链的大尺寸微布朗运动(动态 T_g 过程),在聚合物 T_g 以下观察到的β过程是由于玻璃态非晶相中链节的局部运动。McCrum 等(1967)的专著中详细介绍对各种不同结晶度 PET 的早期研究工作。先将熔体淬火到室温得到非晶态材料,然后加热到不同温度以诱导不同的结晶度(淬火-退火法),这样可以在 0~0.5 范围改变样品的结晶度(X)。另一种方法是将熔体缓慢冷却到结晶状态,得到熔融结晶材料。介电数据表明:当结晶度 X 从 0 增加到 0.5 时,介电α过程变宽,移向低频,弛豫强度降低(由于非晶相减少)。下面实验证明:完全是非晶态材料的α过程与结晶材料(X~0.5)的α过程性质不同。Tidy 和 Williams(1978)(见 Williams,1979)将熔体淬火得到非晶态 PET 试样。然后快速加热到 106.7℃得到 T_g 以上非晶态材料,可能在α弛豫范围测试损耗谱。样品在这温度恒温一定时间使其结晶。在 106.7℃恒温约 6h 使样品结晶到这种程度即在光学显微镜上样品呈现完整球晶。在各个结晶阶段记录介电谱。实验结果表明:结晶降低正常α峰的强度,但不改变峰的频率、位置和形状。随着结晶不断进展,α峰消失,同时出现并逐步发展一个较宽的低频过程(叫α′)。在结晶阶段后期α′峰强度随时间减小,说明是二次结晶,α′过程的峰位置比通常的α峰低近 2 个 $\log_{10}$频率单位。这个实验说明晶体阻碍

了结晶样品中链的运动(α'过程),结果是降低运动的频率(平均弛豫时间增加)及损耗峰宽度明显增加;损耗峰加宽说明运动发生在受到结晶影响的各种各样的局部非晶态。光学显微镜观察到结晶试样全是球晶,因此"反常"的非晶相完全包含在球晶内。介电数据表明球晶内的无序区和有序区之间联系密切。

• p. 505 •

Coburn 和 Boyd(1986)在很宽频率和温度范围研究 9 种试样,结晶度从 $X=0$ 到 $X=0.62$。将玻璃态非晶态薄膜加热到 T_g 以上不同温度使结晶完善,这样制备出部分结晶试样。熔体在很高压力下等压结晶,然后在 100℃退火固定密度,这样便制备出最高结晶度样品。在各个频率以 ε''对 T 作图,每个样品都显示 α 和 β 弛豫。例如,图 11-12 是 $X=0.38$

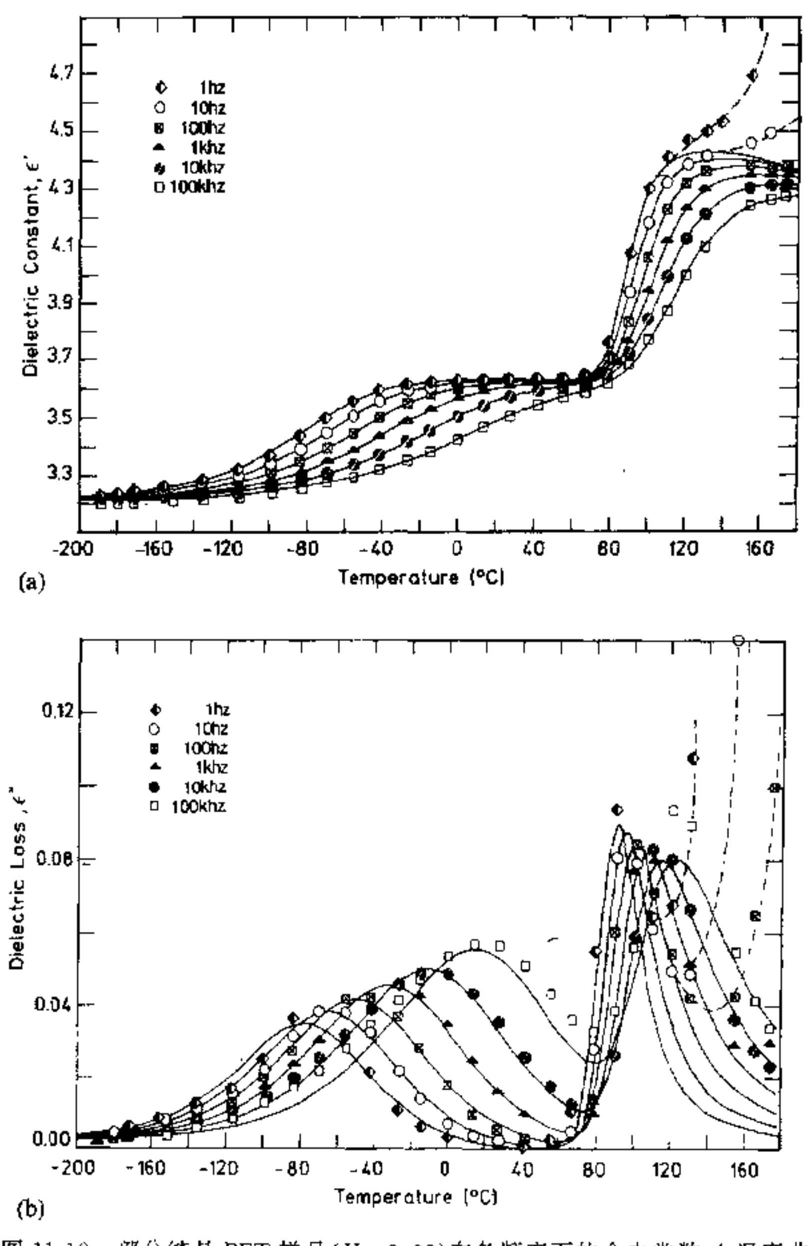


图 11-12 部分结晶 PET 样品($X=0.38$)在各频率下的介电常数 ε'-温度曲线(a),及损耗因子-温度曲线(b)(Coburn 和 Boyd,1986)

样品的介电常数和损耗与温度的关系。用 Havriliak-Negami 函数对所有样品的每个过程的全部数据进行数字拟合。这样的数据-解析是应用现代计算方法可能完成的例子。求出在较宽温度范围所有 9 个样品的 α 和 β 过程的强度因子 $\Delta\varepsilon$、弛豫频率 f_m 及 Havriliak-Negami 参数 a 和 b[方程(11-9)]，由定量数据可以得出一些结论。重要的结果如下所述。

随着样品密度(ρ 在 1.34 至 1.4g cm^{-3})增加弛豫强度 $\Delta\varepsilon_\alpha$ 和 $\Delta\varepsilon_\beta$ 几乎是线性减小。两个过程出现零弛豫强度时的结晶度 X 大约是单晶的结晶度，因此认为这两个过程起源于材料的非晶区(Coburn 和 Boyd，1983)。应用 Boyd(1983)提出的部分结晶聚合物介电常数的复合模型，可以计算每个样品非晶相的介电常数，因此应用 Onsager-Kirkwood 方程计算相关因子[方程(11-24)]。复合模型推导出实测介电常数的上限和下限，如下面方程所示

$$\varepsilon_U = \frac{\varepsilon_V + 2\varepsilon_H}{3} \tag{11-47a}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_L} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\varepsilon_V} + \frac{2}{\varepsilon_H}\right) \tag{11-47b}$$

式中 ε_U 和 ε_L 是实测介电常数的上限和下限，它们的定义如下

• p.506 •

$$\varepsilon_H = v\varepsilon_1 + (1 - v)\varepsilon_2 \tag{11-48a}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_V} = \frac{v}{\varepsilon_1} + \frac{1 - v}{\varepsilon_2} \tag{11-48b}$$

式中，ε_1 和 ε_2 分别是非晶相和结晶相的介电常数，v 是非晶相的体积分数。

这样，求出所有 9 个样品 β 弛豫的 g-因子的实验值为 0.05～0.07，与样品及温度有关 α 和 β 复合过程的 g-因子为 0.23～0.29。β 过程的 g 值偏低似乎不是由于偶极之间的取向相关性，可能是因为 Onsager-Kirkwood 方程不能用于玻璃态。推导这个方程时假定各个偶极可能获得 4π 立体角取向空间，然而在玻璃态偶极运动受到空间限制(见 11.5.3 节关于非晶态聚合物 α 和 β 过程的讨论)。α 和 β 复合过程的 g 值是一致的。按照 Coburn 和 Boyd 的观点所有样品的 α 和 β 过程的 g-因子值较低(～0.31)是由于分子内的相关性，因为每个苯环上的两个酯基的偶极矩抵消一部分，抵消程度与两个酯基的相对构象(顺式或反式)有关。半结晶试样的 g-因子明显低于非晶态样品的值(60～100℃范围 g_a 约 0.33～0.29)。这种性质似乎是由于直接与链连接的晶体限制了链的构象和空间自由度。Coburn 和 Boyd 的静态介电常数数据表明：晶体的存在影响部分结晶 PET 中非晶相的平衡性质。

在 Davidson-Cole 或 KWW 意义上非晶态材料的 α 弛豫比部分结晶试样的较对称的较宽的 α' 过程要窄得多，更不对称。非晶态样品(α)和结晶样品(α')的 α 过程弛豫图有明显差别。然而，Coburn 和 Boyd 的实验结果是当结晶度增加时曲线移向低温，这说明随着结晶度增加球晶内的非晶区性质有明显变化，因此动力学也变化。加压下结晶的试样是所有样品中结晶度最高的，它的 α' 过程弛豫图与其它部分结晶试样的明显差别是：$\log f_m$ 对 $1/T$ 作图的斜率低于其它试样。晶体对压力下结晶试样中非晶区的限制作用可能比等温结晶试样中的非晶区要小(Coburn 和 Boyd，1986)。Illers 和 Breuer(1963)关于力学和结构方面的研究支持这种推测。

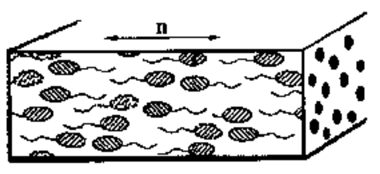
• p.507 •

对聚对苯二甲酸乙二醇酯的全面研究表明：介电方法能够得到在部分结晶聚合物中非晶区的性质，结构及动力学方面的信息。这样的非晶区是反常的，因为晶体限制并减慢非晶区的运动，也使损耗过程变宽，说明导致 α' 过程（及 T_g 过程）的链协同运动发生在较宽环境范围。English（1984）及 Coburn 和 Boyd（1986）有过论述和讨论：核磁共振数据也可获得聚对苯二甲酸乙二醇酯非晶相各种流动性方面的信息，补充了介电数据。

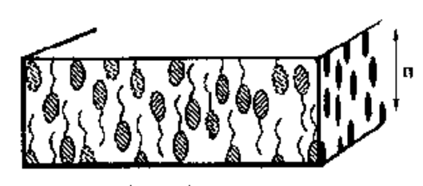
11.5.5 液晶性聚合物的实验数据

11.5.5.1 前言

在线性聚合物的主链或侧链上有液晶（形成液晶的）基团的热致性液晶聚合物（LC）是很有意义的课题。主链液晶聚合物的意义在于它们是各向异性固体材料，取向方向模量高，膨胀系数低。这类材料以板材，薄膜或纤维形式使用，有良好的力学、电学和热学性质。按介电学观点，研究各种热转变是有意义的，但是只对主链聚酯作过不多的研究（Laupretre 等，1985）。另一方面，侧链液晶的意义与其可能的应用有关，例如以薄膜（厚度 1～100μm）用作光学信息贮存材料（Shibaev 等，1983；Coles 和 Simon，1983，1985；Eich 等，1987；Kaempf，1987；Schmidt，1989；McArdle，1989），非线性光学材料（Williams，1983a；McArdle，1989；Chemla 和 Zyss，1987）及光学元件如衍射光栅，光学波导管及 Fresnel 波带片（Eich 等，1987；McArdle，1989）。侧链液晶聚合物的种种应用都要求材料在宏观上按垂面的（H），沿面的（Hs）或平面（P）形式取向。图 11-13 图解说明 H-和 Hs-取向材料，图中标出非手征性液晶主轴 $\boldsymbol{n}$ 相对于薄膜平面的取向。H 和 Hs 样品都是液晶相的单畴（图中表示成向列相），二者的差别是 Hs 样品 $\boldsymbol{n}$ 平行于 xy 平面，H 样品 n 垂直于 xy 平面。平面取向（没画出）时 n 平行于 xy 平面，像 Hs 取向；但在 xy 平面的局部取向是无规的，又不像 Hs 取向。采用为低分子量液晶发展起来的方法可以得到三种取向的侧链液晶聚合物薄膜（Clark 等，1980；Clark，1981，Pranoto 和 Haase，1983；McArdle，1989）。这些方法或是对液晶材料附着的基材进行表面处理，或是施加直流或交流电场或磁场。制备出有特殊取向的薄膜，就可能充分利用它的各向异性光学性质。例如，用聚焦的激光光束局部加热材料，产生散射光样，就能用 H 或 Hs 取向的薄膜贮存数据。这就是众所周知的热记录法（Shibaev 等，1983；Coles 和 Simon，1985，Simon 和 Coles，1986；McArdle 等，1987；McArdle，1989；Schmidt，1989）。另一种方法是在侧基上引入光活性基团（作为液晶基团）或作为液晶聚合物主体的客座分子。由于光致漂白过程聚焦的偏振激光光束作用在取向薄膜上会产生双折射和二向色性。Eich 等（1987）讨论过侧链液晶的这种光学记录方法（Eich 和 Wendorff，1987；Anderle 等，1989）。光学记录过程似乎与由有角度依赖性的光选择引起的基团光致异构化有关；光学记录过程适用于



(a) 沿面取向



(b) 垂直取向

图 11-13　液晶基团在垂面和沿面取向的向列型液晶材料中的排列方式示意图。n 是液晶相的主轴。没有画出聚合物的主链

液晶聚合物薄膜及玻璃状聚合物薄膜。确认液晶薄膜光记录方法机理的正确细节，证明了玻璃态光敏聚合物的与角度有关的光选择性机理(Jones 等，1989；Kozak 和 Williams，1989)。热记录法和光学记录法用于液晶聚合物可以获得高密度的双向数字的，逻辑的或全息光学贮存(Schmidt，1989)。

• p. 508 •

低分子量的或聚合物液晶材料的电场诱导开关是介质力矩引起的，介质力矩与 $\delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ 成正比，式中 $\varepsilon_{\parallel}$ 和 $\varepsilon_{\perp}$ 分别是平行于和垂直于液晶主轴(为简单起见假设是轴对称的)方向测定的介电常数。液晶聚合物材料的 $\varepsilon_{\parallel}$ 和 $\varepsilon_{\perp}$ 与频率有关，正介电性材料有色散和吸收，如图 11-14 所示。正介电性液晶材料介电常数的交叉频率 f_c 决定了施加频率为 f_d 的交流强电场时液晶相获得的宏观取向类型。如 $f_d < f_c$，是垂面取向；如 $f_d > f_c$，则是平面取向。这就是低分子量液晶显示技术中广泛采用的“双频编址原理”。

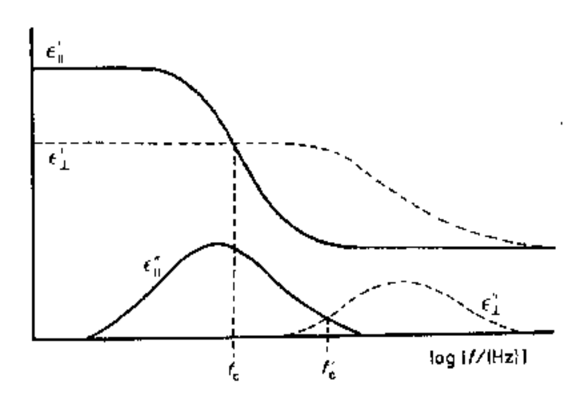


图 11-14 正介电性液晶材料 $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ 和 $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ 的实数和虚数分量与频率关系示意图。f_c 和 f_c' 分别是介电常数和损耗因子的交叉频率

• p. 509 •

$\varepsilon_{\parallel}$ 和 $\varepsilon_{\perp}$ 的介电弛豫表明：液晶相中的偶极基团在定域液晶势中发生各向异性的分子取向。如果能制备 H 和 P(或 Hs)型薄膜就可以研究这些运动的本质。

侧链液晶聚合物的介电性质是有意义的，因为它们是宏观取向过程(开关过程)的起因之一，介电性质还提供偶极基团分子运动方面的信息。以含有手征性基团的低分子量或聚合物液晶为基础制备铁电性材料薄膜也是有意义的。这样的薄膜有应用前景，例如显示技术中的快速光学开关。下面扼要介绍液晶聚合物材料介电性质的一些特点。

11.5.5.2 非手征性侧链液晶聚合物

Kresse 等最早研究有以下结构的侧链液晶聚合物的介电性质(Kresse 和 Talrose，1981；Kresse，1982；Kresse 和 Shibaev，1983，1984)：

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ -\!\!\!(CH_2-C)_n\!\!\!- \\ | \\ COO(CH_2)_5\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}CN \end{array} \qquad (1)$$

式中 $R=H$(丙烯酸酯聚合物)，或 $R=CH_3$(甲基丙烯酯聚合物)。如 $R=H$ 聚合物形成向列型(N)液晶相，有转变 gN323N360I，gN 表示玻璃态向列相。如 $R=CH_3$ 则形成近晶相(S)，有转变 gS333S397I，其中 gS 和 I 分别表示玻璃态近晶相和各向同性相。所有转变温度都用 Kelvin 表示。这两种聚合物未取向和部分取向试样都有清晰的弛豫过程，弛豫频率范围为 1 至 10^5Hz，在任何温度下(近晶型)甲基丙烯酸酯聚合物的运动比(向列型)丙烯酸酯聚合物慢得多(～30 倍)。丙烯酸酯聚合物从 N→I 转变 $\log f_m$ 略有增加，而甲基丙

烯酸酯[1)]聚合物在 S→I 转变时 $\Delta\log f_m=0.85$。Zentel 等(1985)研究许多未取向的丙烯酸酯液晶聚合物，在介电实验中观测到 $\delta,\alpha,\beta,\gamma_1$ 和 γ_2 过程。他们确定每个过程对应的偶极基团运动。Attard 等(1986)研究有如下结构的硅氧烷聚合物：

• p. 510 •

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ \leftarrow Si-O \rightarrow_n \\ \quad | \\ (CH_2)_5\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}CN \end{array} \qquad (2)$$

转变温度为 gN273N326I。所得结果与 Kresse 和 Talroze(1981)及 Kresse 等(1982)的类似，即液晶态有一较宽的过程，从液晶态过渡到各向同性态这个过程变窄，转变时弛豫频率略为增加。但是，分析这样的数据不可能揭示基本的弛豫过程。只有研究各种宏观取向态材料的介电性质才能达到这目的。Haase 等(Pranoto 等，1984；Haase 和 Pranoto，1985；Haase 等，1985；Pranoto，等，1986；Bormuth 和 Haase，1987，1988；Bormuth 等，1987；Haase 和 Pfeiffer，1990，及其参考文献)和 Williams，Attard 等(Attard 等，1986；Attard 和 Williams，1986a-e；Attard 等，1987a-d；Attard，1986；Araki 等，1988；Kozak 等，1989b；Attard 等，1988，1989；Williams 等，1990；Attard 和 Araki，1986；Araki 和 Attard，1986 以及参考文献)对各种取向状态的侧链液晶聚合物的介电性质作系统的研究。

这里不可能全面说明所有研究工作，只能考虑有代表性的例子，首先介绍 Attard 和 Williams(1986d)及 Attard 等(1987c，1988)对下面结构的近晶型侧链液晶聚合物的研究：

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ \leftarrow Si-O \rightarrow_n \\ \quad | \\ O\text{-}(CH_2)_8\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}CN \end{array} \qquad (3)$$

式中 $n\simeq35$，其玻璃化转变温度 $T_g=274\text{K}$，清亮点 $T_C=360\text{K}$。对熔融试样施加频率为 3kHz 的 300V 电压(均方根)，然后保持这电压将样品冷却到液晶态，得到厚度为 $100\mu\text{m}$ 的垂面取向试样。垂面取向材料是光学透明的，未取向(U)试样不透明。图 11-15 是 U 和 H 取向样品的 $G/\omega(=\varepsilon''C_0)$ 对 $\log_{10}[f(\text{Hz})]$ 作图。C_0 是样品的几何电容。弛豫曲线有以下特点：

(i)U 样品的弛豫谱较宽，有明显的双峰特征；H 取向样品的弛豫谱接近单一弛豫时间过程的谱图(半宽度约 1.4，SRT 过程为 1.14)。

(ii)垂面取向试样的 ε''_{max} 比未取向试样增大约 2.3 倍，但两条曲线下的积分面积差别不大。

(iii)每个样品的 $\log f_{max}$(观测值)随样品温度增加迅速增加，其速度与非晶态聚合物的 α 过程(见 11.5.3 节)相似。表观活化能与温度有关；在刚刚低于 T_c 的高温区域两种样品的表观活化能大约是 $130\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

---

1) 原书写成丙烯酸酯，只有甲基丙烯酸酯聚合物才有 S→I 转变。——译者注

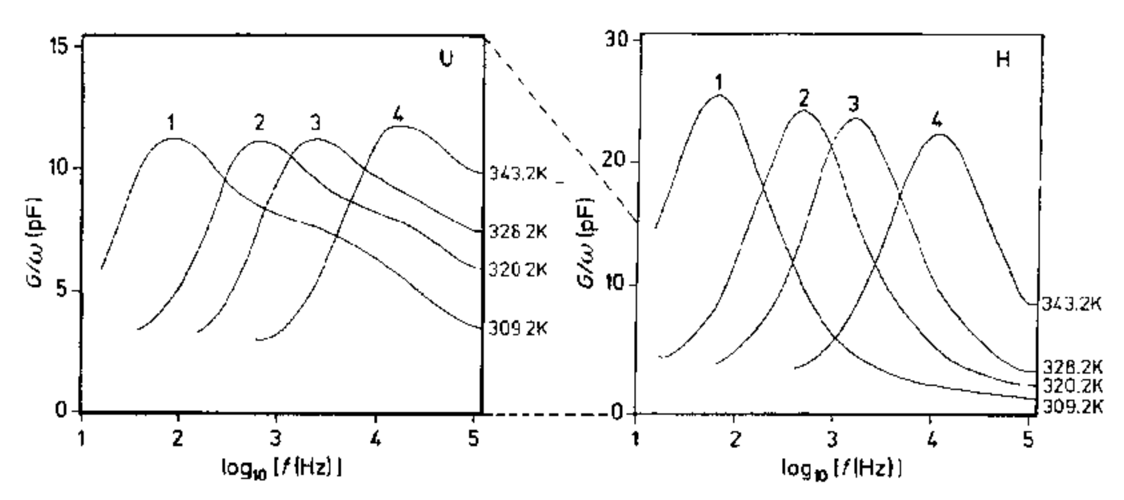


图 11-15 结构(3)液晶聚合物未取向(U)和垂面取向(H)试样的 $\varepsilon'' \cdot C_0 (=G/\omega)$ 与 $\log[f(\text{Hz})]$ 关系。曲线 1～4 对应的温度是 309.2、320.2、328.2 和 343.2K(Attard 和 Williams, 1986d)

• p. 511 •

根据低分子量液晶的早期研究结果可以理解损耗谱的变化及损耗过程的起因(Maier 和 Meier, 1961; Nordio 等, 1973; Luckhurst 和 Zannoni, 1975; Böttcher 和 Bordewijk, 1978; de Jeu, 1980; Kelker 和 Hatz, 1980)。单轴液晶(例如,向列型和近晶型 A,是热致液晶的最简单形式)的介电常数是张量 $\varepsilon(\omega)$,其基本分量是 $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ 和 $\varepsilon_{\perp}(\omega)$,下标"∥"和"⊥"分别表示平行或垂直于液晶主轴 $\boldsymbol{n}$。由图 11-13 看出:如在 z 方向测定 $\varepsilon(\omega)$,那么 H 取向样品得到的是 $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$,$H_s$ 取向样品得到的是 $\varepsilon_{\perp}(\omega)$。Attard 等(1987d)和 Araki 等(1988)将 Maier 和 Meier(1961)提出的向列型液晶材料的静态介电常数理论推广到动态场合,与液晶基团运动的任何假设模型无关。他们得到介电常数的基本关系式如下:

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\infty\parallel} + \frac{G}{3kT} \cdot [(1+2S) \cdot \mu_l^2 \cdot F_{\parallel}^1(\omega) + (1-S) \cdot \mu_t^2 \cdot F_{\parallel}^{\mathrm{t}}(\omega)] \tag{11-49a}$$

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon_{\infty\perp} + \frac{G}{3kT} \cdot \left[(1-S) \cdot \mu_l^2 \cdot F_{\perp}^1(\omega) + \left(1+\frac{S}{2}\right) \cdot \mu_t^2 \cdot F_{\perp}^{\mathrm{t}}(\omega)\right] \tag{11-49b}$$

式中 $\varepsilon_{\infty\parallel}$ 和 $\varepsilon_{\infty\perp}$ 分别是平行或垂直于定域主轴 $\boldsymbol{n}$ 测定的极高频率介电常数。G 是常数,S 是液晶相的局部有序度参数,μ_l 和 μ_t 是液晶基团偶极矩 μ 的纵向分量和横向分量,还有

$$F_j^i(\omega) = 1 - \mathrm{i}\omega\mathscr{F}[F_j^i(t)] \tag{11-50}$$

式中 $\mathscr{F}$ 是单方面的傅里叶变换[见方程(11-4)],$F_j^i(t)$ 是液晶基团取向运动的某些时间相关函数 $\Phi_{\mathrm{Pm}}^l(t)$ 的线性组合,由下式表示:

$$\Phi_{\mathrm{Pm}}^l(t) = \langle D_{\mathrm{Pm}}^{l*}(\Omega_0) \cdot D_{\mathrm{Pm}}^l(\Omega) \rangle \tag{11-51}$$

式中 $D_{\mathrm{Pm}}^l(\Omega)$ 是以实验室形式表示的 Wigner 转动矩阵单元。方程(11-49)表明可能出现四个正交的介电弛豫模式,两个是关于 $\varepsilon_{\parallel}$ 的,两个是关于 $\varepsilon_{\perp}$ 的。将这四种模式表示成 00、01、10 和 11,它们的相对强度为 $(1+2S) \cdot \mu_l^2 : (1-S) \cdot \mu_t^2 : (1-S) \cdot \mu_l^2 : (1+S/2) \cdot \mu_t^2$。一些作者(例如,Attard, 1986)提出在液晶基团的 Euler 空间(α, β, γ)中轴运动的图解

表示法。下式是 00 模式的弛豫函数：

$$F_1^1(t) = \Phi_{00}^1(t) = \langle \cos\beta(0) \cdot \cos\beta(t) \rangle \tag{11-52}$$

式中 β 是分子 z 轴和实验室 Z 轴之间的极坐标角。

图 11-15 中垂面取向试样尖锐的损耗峰来自 00 弛豫模式，即由于 μ_l 围绕液晶基团短轴的运动。吸收峰的高频尾端是 01 模式的贡献。未取向试样的损耗曲线是四种弛豫模式经适当加权后的叠加结果。未取向试样的介电常数相当于平均介电常数 $\bar{\varepsilon}(\omega)$，如下式表示

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \frac{1}{3}[\varepsilon_{\parallel}(\omega) + 2\varepsilon_{\perp}(\omega)] \tag{11-53}$$

• p. 512 •

因此由方程(11-49)和(11-53)看出四种模式如何影响 $\bar{\varepsilon}(\omega)$。没有更多的假设就不可能将未取向样品较宽的弛豫曲线分解成四个组分。Attard 和 Williams(1986d)假定 01，10 和 11 弛豫模式有同样的弛豫函数，可以将未取向试样的损耗峰分解成一低频过程(01，10 和 11)。拟合聚合物(3)的垂面取向，部分取向及未取向试样的实测损耗数据，两分量损耗曲线是满意的，并计算出$(S, \mu_t/\mu_l)$的值为(0.63，1.43)。因此，应用偶极液晶基团各向异性运动的分子理论就能分析介质损耗曲线，不用指定这些运动的准确性质，例如在液晶定域势中液晶基团再取向的小行程扩散或大行程扩散。聚合物(3)偶极矩(及介电常数增量)的主要来源是液晶基团，硅氧烷主链每重复单元的偶极矩要小得多。但是，大多数侧链液晶聚合物不是这样，例如，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物的酯基偶极矩随主链运动而弛豫，除与液晶基团的各向异性的运动有关的四种弛豫模式以外，酯基随主链运动弛豫对介电弛豫也有重要贡献。对这种情况，如 Haase 等所述，在 $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$和 $\varepsilon_{\perp}(\omega)$的方程中要加上一各向同性性质的附加项。

• p. 513 •

分析取向液晶聚合物的介电数据都应当考虑 Kirkood g-因子，$g_{\parallel}$ 和 $g_{\perp}$[见方程(11-25)]，即液晶基团间的取向相关性，但至今没这样作。而且，向列型和近晶 A 型液晶相中偶极基团运动的分子理论假设这些基团在液晶定域势中作 180°转动(或“翻转”运动)，这样的转动使 μ_l 颠倒，对 00 弛豫模式有贡献。但是，液晶聚合物[例如，结构(1)-(3)]的偶极液晶基团能够达到这样的再取向在物理学上似乎不可能，因为烷基尾端连接在聚合物主链上；而且，所有液晶基团都必须经受这样的运动同时还要保存主轴。很难想像这样大规模的协同运动不会导致主轴解取向，不会导致宏观取向样品解取向。侧链液晶聚合物介电实验中观测到的各种弛豫模式的正确分子起源一直在讨论中，按本文作者的观点，低分子量液晶类似的介电弛豫过程也有同样问题。对于低分子量液晶，其向列相和各种近晶相的静态介电常数可能较大，它们的介电弛豫出现在低频(de Jeu，1980；Bata 和 Buka，1981；Kresse，1982)。

近晶相的分子结构说明分子排列十分有序，尤其是较高级的近晶相(Goodby 和 Gray，1984)，因此不可能发生像“翻转”(“flip-flop”)运动那样的大幅度运动。液晶端基的角度起伏可能与实测各向异性介电常数及弛豫有关。这样的运动不会弛豫所有可用的 $\langle\mu^2\rangle$，如果 Kirkood g-因子大于 1，那么弛豫强度应当增加。

• p. 514 •

Attard 等(1987c)指出：将聚合物(3)的分解出来的 δ 和 α 过程的 $\log f_m$ 和 $1/T$ 作图得到曲线，如图(11-16)所示，每个过程都近似服从 Vogel 方程，δ 和 α 过程的(B,T_0)值分别为(1800K、28K)和(946K,238K)。当 $T \to T_g$ 时即频率低到 $10^{-2} \sim 10^{-4}$Hz 时点的轨迹趋于消失，这说明当温度接近 T_g 时液晶基团复杂的各向异性的运动及主链和间隔基团的运动都急剧减慢。如 $T < T_g$，玻璃态液晶相中的弛豫模式实际上被冻结。

研究相关的硅氧烷链液晶聚合物得到类似信息。在低频或高频强电场中自熔体冷却下面结构的聚合物可能垂面(H)或平面(P)取向(Araki 和 Attard,1986；Attard 和 Araki,1986；Araki 等 1988)：

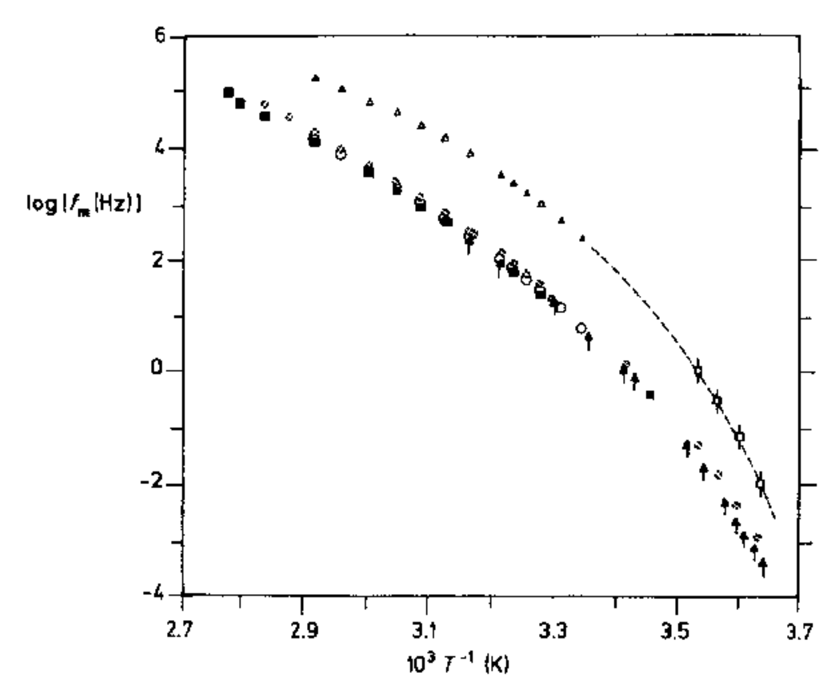


图 11-16 液晶聚合物(3)的 $\log[f_m(\mathrm{Hz})]$ 与 $10^3T^{-1}(\mathrm{K})$ 关系。未取向试样：观测峰(⊗)、分解的 δ 峰(○)，分解的 α 峰(△,□)。垂面取向材料：观测峰(■,↑)(Attard 等,1987c)

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ -\!\!(Si-O)_n\!\!- \\ \quad | \\ \quad (CH_2)_6-O-C_6H_4-COO-C_6H_3(CH_3)-CN \end{array} \qquad (4)$$

[$n \sim 35$, $T_g = 275$K, $T_c(\mathrm{N \to I}) = 314$K]。图 11-17 是同一样品的三种取向形式的损耗曲线。要注意以下几点：

(i)未取向试样的损耗曲线较宽、没有高频肩部，这点与聚合物(3)未取向试样相反。

(ii)垂面取向试样的 δ 过程的形状与聚合物(3)的类似。这归结于 00 弛豫模式。

(iii)三条曲线在同一频率(～900Hz)交叉，这个等吸收频率(isosbestic frequency)类似于实介电系数的交叉频率(图 11-14)。假设每个损耗分量都有 Fuoss-Kirkwood 形式，应用方程(11-53)可能分析垂面取向和平面取向试样的数据，并计算未取向试样的损耗曲线，实验曲线与计算曲线非常一致(Araki 等,1988,图 9)。

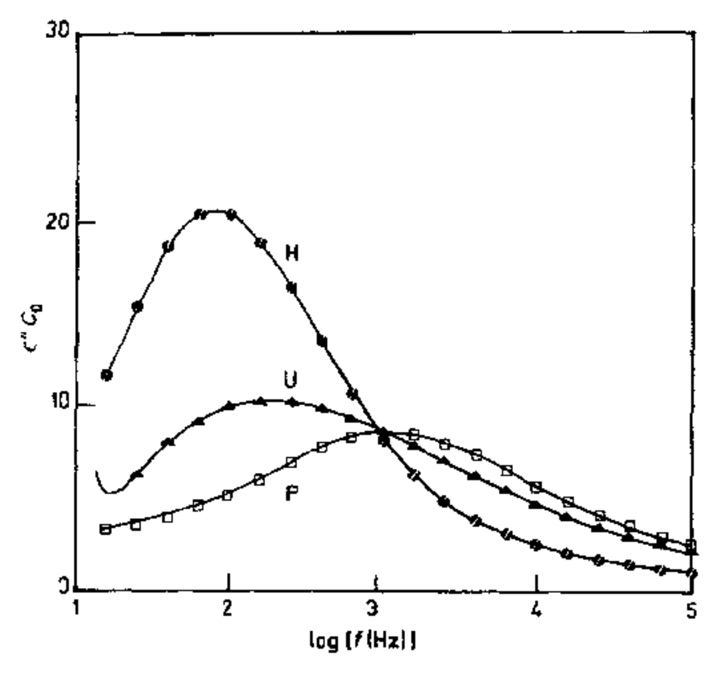


图 11-17 液晶聚合物(4)的 H 取向,P 取向及未取向试样(U)的 $\varepsilon'' \cdot C_0$ 与log[f(Hz)]关系,样品温度 309.2K(Araki 等,1988)

· p. 515 ·

Attard 等(1987d)用下式表示单轴对称的部分取向液晶样品的复介电常数:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{3}(1 + 2S_d) \cdot \varepsilon_{\parallel}(\omega) + \frac{2}{3}(1 - S_d) \cdot \varepsilon_{\perp}(\omega) \tag{11-54}$$

式中 S_d 是主轴宏观有序度参数,反映局部主轴相对于测量场(z)方向的平均取向

$$S = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_{nz} - 1) \tag{11-55}$$

对未取向的,H 取向及 P 取向试样,S 分别为 0,1 和 -(1/2)。如 $S_d = 0$,方程(11-54)成为方程(11-53)。由方程(11-54)实数部分看出:$\varepsilon'_{\parallel}(\omega) = \varepsilon'_{\perp}(\omega)$这个条件决定了交叉频率 f_c;各种取向类型即$-1/2 \leqslant S_d \leqslant 1$ 样品的介电常数曲线都在 f_c 交叉。交叉频率是等吸收频率。类似的条件 $\varepsilon''_{\parallel}(\omega) = \varepsilon''_{\perp}(\omega)$确定各种取向样品的损耗曲线的交叉频率 f_c[例如,图 11-17 是聚合物(4)的数据]。Attard 等(1987a),Araki 和 Attard(1986),Attard 和 Araki(1986)证明液晶聚合物存在等吸收频率,应用方程(11-54)测试介电性质是确定部分取向液晶聚合物宏观有序程度简单而直接的方法。f_c 与样品温度的关系类似于 δ 和 α 过程的 $\log f_m$ 温度关系。指定温度下的交叉频率值决定了采用选定频率的定向电场可能达到 H 或 P 取向。实际上液晶聚合物的交叉频率可能太高,不能用实验从普通电源达到这样高的频率,因此在交流电场中冷却熔体可能获得垂面取向,却不能获得平面取向。实现 H 或 P 取向的其它困难来自:(i)在定向交流电场频率下由于偶极的介质损耗或电导损耗造成介质发热,(ii)在定向交流电场中电动力学不稳定性及物质流动,(iii)聚合物液晶相的粘度高使取向过程减慢。由于上述(ii),定向交流电场不能使均聚物(3)和(4)在液晶态取向。但是,在强交流电场中冷却熔体可使这两种均聚物取向。在交流电场中主链有硅氧烷的共聚物系列(Kozak 等,1989a;Wialliams 等,1990)及丙二酸酯聚合物(Kozak 等,1989b)可以

在液晶态取向。T_g 以下随着温度降低取向速度明显降低(Kozak 等,1989a)。Seiberle 等(1990)研究硅氧烷聚合(5)及其与低分子量液晶(6)的共混物的介电弛豫行为

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ \leftarrow Si-O \rightarrow_n \\ \quad | \\ (CH_2)_4-O-\langle\bigcirc\rangle-COO-\langle\bigcirc\rangle-OCH_3 \end{array} \qquad (5)$$

$$C_6H_{13}O-\langle\bigcirc\rangle-COO-\langle\bigcirc\rangle-OC_3H_7 \qquad (6)$$

样品在定向磁场中取向,然后在较宽温度范围和 10^2 到 10^7Hz 频率范围测定 $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ 和 $\varepsilon_{\perp}(\omega)$。所有共混物都有清晰的 δ 过程,但不是两个峰,尽管在指定温度下 $\log f_m(\delta)$ 与纯物质相差约 10^4。这就证明混合物中每种液晶基团[见结构(5)和(6)]运动的弛豫速度的平均值是相同的。与硅氧烷液晶聚合物(3)一样,也观测到 α 过程,降低温度时 δ 和 α 过程有合并趋势。用介电方法还研究取向液晶从一种取向到另一种取向,有 10°距离的再取向动力学,服从下面关系:

• p. 516 •

$$\frac{\Delta\varepsilon(t)}{\Delta\varepsilon(\infty)} = \tan\varphi(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \qquad (11\text{-}56)$$

式中 $\varphi(0)$ 是主轴与磁场轴之间的固有角度,τ_R 表示成

$$\tau_R = \frac{\mu_0 \cdot \gamma_1}{\Delta\chi \cdot B^2} \qquad (11\text{-}57)$$

式中,μ_0 是自由空间的磁导率,γ_1 是有效转动粘度,$\Delta\chi$ 是液晶材料磁化系数的各向异性,B 是定向磁场强度。测定每种混合物的 $\gamma_1/\Delta\chi$ 值,实验发现当液晶相温度升高 50K 时这个值变化大约两个数量级。

近来的研究进一步证明:介电弛豫谱(DRS)是研究液晶聚合物分子动力学及取向行为的简单、直接、定量方法。例如,Kozak 等(1989b)用 DRS 测定丙二酸酯液晶聚合物场诱导再取向动力学,所得数据与 Martin 等(1986)的理论模型相比较。Martin 等的模型完善方程(11-56)使之包含液晶相的粘度系数和弹性常数。Araki 等(1989b)用 DRS 证明聚合物(4)部分垂面取向试样的 H 取向的可回复性:在没有电场情况下冷却时从两相区回到向列型液晶态。

Attard(1989)阐述取向回复理论及反复循环造成的效率损失,这些与液晶材料在取向的基材上的仿形再结晶有关。Williams 等(1990)研究一种共聚物的再取向行为,该共聚物侧链有竖挂和横挂的液晶基团。由介电弛豫谱随时间的变化可以判断:施加高频场使样品再取向 H→P;撤除高频场样品再取向方向是 P→H。用 DRS 容易对这样的记忆效应进行定量研究(Araki 等,1989b;Attard,1989;Williams 等,1990);而用其它方法,例如偏振光谱法,不容易作这方面的研究。用介电方法研究取向的液晶聚合物得到组分弛豫方面的信息要多于未取向的聚合物,研究未取向聚合物得到重要信息,例如聚合物(7)

$$\begin{array}{l} \quad R_1 \\ \quad | \\ \leftarrow CH-CH_2 \rightarrow_n \\ \quad | \\ COO(CH_2)_m-O-\langle\bigcirc\rangle-COO-\langle\bigcirc\rangle-OR_2 \end{array} \qquad (7)$$

结构式中(R_1,m,R_2)为(H,2,CH_3),(H,6,CH_3)和(CH_3,6,C_4H_9)(Vallerien 等,1989a)。他们观察到这些聚合物的δ,α,β及γ介电过程,他们认为:(i)δ过程是液晶基团围绕聚合物主链的运动,(ii)α-过程是主链链段的动态 T_g 过程(叫做 α_a 过程),包括挂在主链上的酯基的偶极矩分量;(iii)β过程是液晶基团围绕其长轴的运动,(iv)γ过程是末端丁氧基的运动,因为有末端丁氧基的聚合物才有这过程。只有 $T \leqslant T_g$ 才能观察到β和γ过程。结构(7)类型碳链聚合物的介电弛豫行为包含挂在主链上的酯基的重要贡献;而位于链首的极性液晶基团控制硅氧烷聚合物(2)—(5)[1]的介电性质。还不清楚 Vallerien 等(1989a)观察的α过程的程度是否与 Williams 等观察的分解α过程的一样,因为 Williams 等认为α过程是液晶基团的弛豫模式,不是动态 T_g 过程。研究结构(7)类型聚合物取向试样的介电性质可能解决这个疑问,但至今没作这些测试。

未取向的主链液晶聚合物(Laupretre 等,1985;Araki 等,1989a,b),碟状液晶聚合物(Vallerien 等,1989b)以及主链上有"交联"液晶基团的聚合物的介电性质都有报道,这里不讨论。

11.5.5.3 手征性液晶聚合物

应用宽带介电弛豫谱法研究主链和侧链复合型液晶聚合物的分子动力学(Kremer 等,1989)。一种材料的结构(8)如下:

$$\left[OC.\underset{\displaystyle (CH_2)_5-O-C_6H_4-N(\rightarrow O)=N-C_6H_4-OCH_2.\overset{*}{C}H(CH_3).C_2H_5}{\underset{|}{C}H}.COO(CH_2)_6O-C_6H_4-C_6H_4-O(CH_2)_5O \right]_n \qquad (8)$$

未取向材料(研究 9 种不同材料)都显示α过程即动态 T_g 过程,还有 1 个或多个β过程,称为 β_m 或 β_s,分别是主链(m)或侧链(s)液晶基团围绕其长轴的旋转运动。如以 ε'' 对 T(k)作图便能看到聚合物(8)的 β_m 和 β_s 过程,峰分别位于~250K 和 180K,就是说主链液晶基团的局部运动平均比侧链液晶基团的局部运动慢。从液晶相到转变区最后到各向同性相时α过程移向高频,但介质损耗峰没有出现明显的不连续或变化(见 Kremer 等,1989,图 4)。如果施加电场或磁场使样品取向,如 11.5.5.2 节讨论的那样,那么可以预料介电谱会有明显变化,可能检测到δ过程,但没有观测到这个过程。

Kremer 等(1989)研究的聚合物侧链上有手征性液晶基团。对低的或高分子量手征性液晶分子的兴趣出自:在施加强电场的薄的表面致稳液晶显示盒中可以制备铁电性薄膜。液晶材料按这种方式取向,结果得到手征性近晶相,施加电场可能诱导快速光学开关,这种光学开关在液晶显示技术及光学数据贮存装置方面有诸多应用。全面阐述铁电性液晶材料的介电性质超出本章范围,可参考以下著作:Martinot-Legarde 和 Durand(1981),Osipov 和 Piken(1983),Osipov(1984),Beresnev 等(1984,1988),Levstik 等(1987),Carlsson 等(1988),Filipic 等(1988),Gouda 等(1989)。这些实验和理论研究证明:手征性近晶相(S_C^*,S_F^*)按"书架"形式取向就形成铁电性液晶材料[见 Vallerien 等(1989c),举例说明这

---

1) 原书是(7),应为(5),因为(6)是低分子量液晶;(7)是碳链,不是硅氧烷。 译者注

种排列]；这些材料的介电性质有以下特征：

· p. 518 ·

(i)样品自发极化强度大。

(ii)静态介电常数大及两个大的低频介质损耗过程是由于称为“软”模式和“金石”模式的主轴运动。这些弛豫模式是宏观取向薄膜(厚约 1～10μm)的性质，对温度及施加的外偏压场有复杂而确切的关系。

研究低分子量铁电性液晶介电行为的例子可以参考以下的工作：Gouda 等(1989)，Biradar 等(1989a-c)，Wrobel 等(1989)，Biradar 和 Haase(1989，1990)及 Vallerien 等(1989c)。Vallerien 等研究下面材料：

$$C_8H_{17}O-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-OOC.\overset{*}{C}H(Cl)-\overset{*}{C}H(CH_3)-C_2H_5 \qquad (9)$$

· p. 519 ·

结构式中有两个手性中心(表示成“*”)，显示手征性近晶相 A(S_A^*)和手征性近晶相 C(S_C^*)(结晶 322K S_C^* 328K S_A^* 338K I)。在涂有聚酰亚胺的氧化铟/氧化锡导电玻璃板之间(间隔 10μm)形成铁电性薄膜。玻璃表面的平行摩擦形成书架式几何形状。图 11-18 是 $S_A^* \leftrightarrow S_C^*$ 转变附近的介质损耗数据，对样品施加 $5kVcm^{-1}$直流偏压。观察到两个损耗过程：高频过程是软模式，低频过程是金石模式。降低温度到接近 $T(S_A^*-S_C^*)$时金石模式的弛豫强度明显增加。在这转变以下软模式和金石模式对总的损耗曲线都有贡献。如图 11-19所示，施加强大的直流偏压电场可以有效地消除金石模式。理论分析指出：偏压电场使手征性近晶相的螺旋伸直[为说明这种效应，可参考图 1：Vallerien 等，(1989c)]，于是

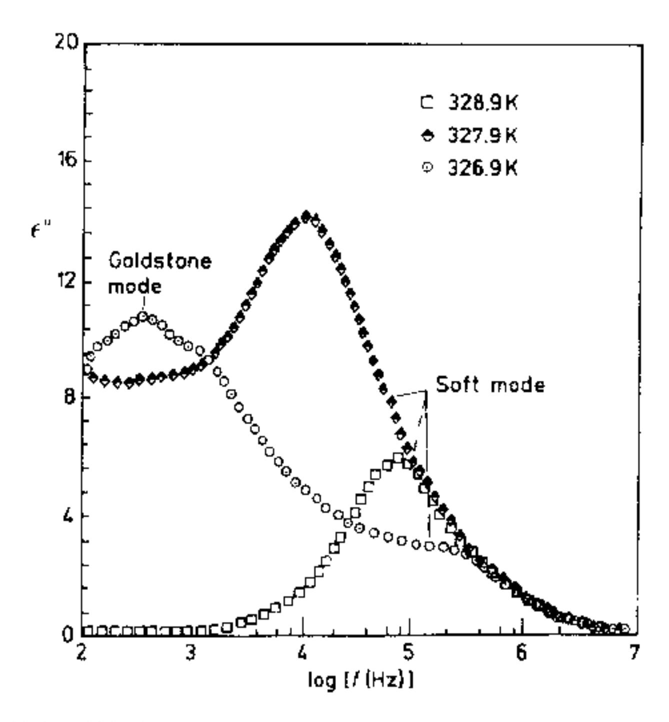


图 11-18　低分子量铁电性液晶材料(9)在三个温度下的 ε''与 log[f(Hz)]关系，对样品施加 $5kVcm^{-1}$直流偏压场(Vallerien 等，1989c)

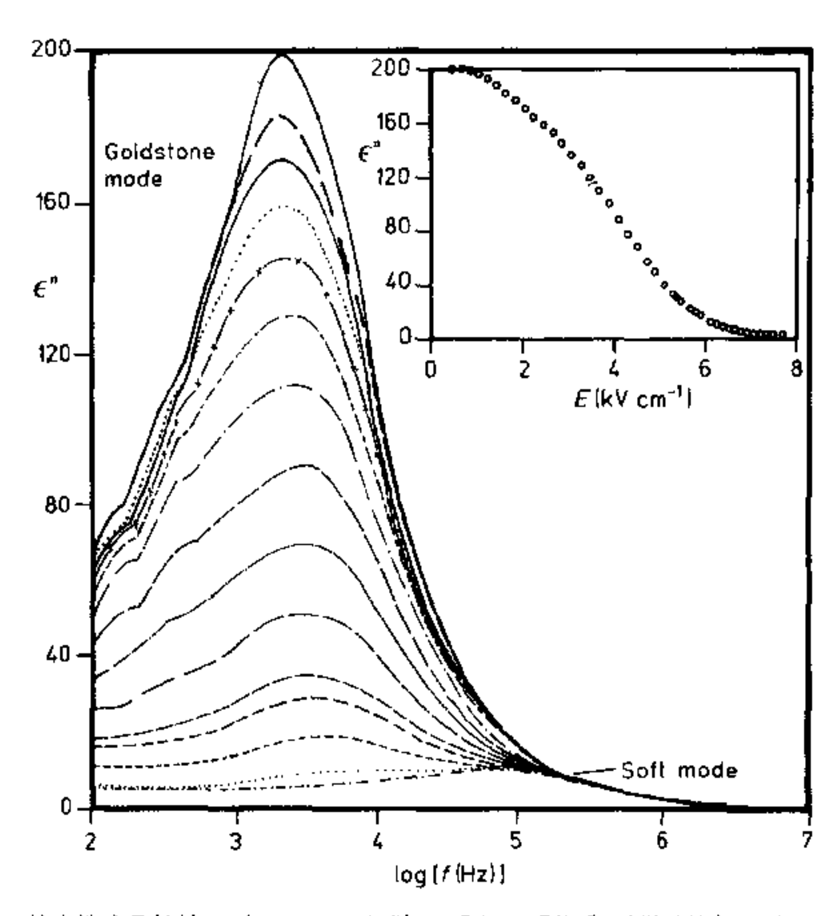


图 11-19 铁电性液晶材料(9)在 326.4K 时 ε''与 log[f(Hz)]关系，对样品施加 0 至 8kV·cm^{-1}直流偏压电场。插图表示频率为 2.51kHz 时 ε''与偏压电场强度的关系(Vallerien 等，1989c)

降低金石模式强度，软模式清楚可见。图 11-20表示通过 $S_A^* \leftrightarrow S_C^*$ 转变区时软模式的平均弛豫频率及弛豫强度倒数与温度的关系。根据连续介质理论：软模式相当于分子主轴与近晶层法线之间倾斜角 ϕ_T 的波动；而金石模式相当于倾斜向量的波动但倾斜角 ϕ_T 恒定。偏压电场消除螺旋，金石模式随之消失。软模式的最大损耗因子频率 f_m 及弛豫强度倒数 $1/\Delta\varepsilon$ 应当与 $|T-T_t|$ 成正比，T_t 是转变温度，因此 $|T-T_t|$ 是转变温度两侧与 T_t 的温度差。这样，乘积 $f_m \cdot \Delta\varepsilon$ 大体上与转变这两侧的温度无关，一种液晶混合物"DOBAMBC"就属于这种情况(见图 3，Gouda 等，1989)。软模式有下式：

· p. 520 ·

$$\frac{1}{\Delta\varepsilon} = \frac{2\pi\gamma_{LC}}{a^2 \cdot b^2} \cdot f_m \tag{11-58}$$

式中 a 和 b 是 Landau 系数，γ_{LC}是转动粘度系数。方程(11-58)说明由 $f_m(T)$和 $1/\Delta\varepsilon(T)$的实验数据可以求出 γ_{LC}。

· p. 521 ·

这部分较详细地讨论低分子量铁电性液晶材料的行为，因为它们是理解聚合物铁电性液晶材料的基础。制备低分子量手征性液晶材料的铁电性薄膜是困难的；制备其聚合物同系物的铁电性薄膜更困难。虽然有很多化学和物理学方面的困难，还是制备并研究铁电性聚合物的薄膜(Vallerien 等，1989d；Pfeiffer 等，1990)。Vallerien 等(1989d)用下面方法

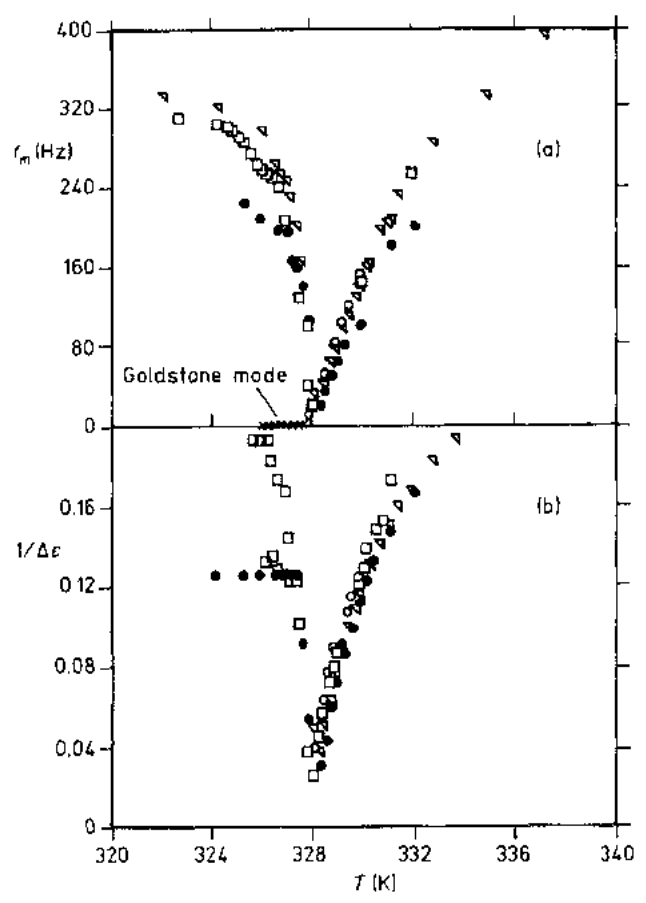


图 11-20 (a)对铁电性液晶材料(9)施加偏压电场时软模式和金石模式的平均弛豫频率与温度的关系。金石模式(×)只有偏压场强≤5kV·cm^{-1}数据;○、□、●和▽分别对应于偏压场 5、8、10 和 12kV·cm^{-1}。(b)各种偏压场强下软模式的介电弛豫强度倒数与温度的关系,○、□、●和▽分别对应于偏压场 5、8、10 和 12kV·cm^{-1}(Vallerien 等,1989c)

制备结构式(8)那样的手征性主链-侧链液晶聚合物:在涂有聚酰亚胺经平行摩擦过的氧化铟/氧化锡导电玻璃板之间(间隙 10μm)施加 35kVcm^{-1}电场 14h,在刚好低于 $S_A^* \to S_C^*$ 转变温度的 S_C^* 相中反应。介质损耗数据(图 3,Vallerien 等,1989d)表明:观测到 S_A^*、S_C^* 及 S_I^* 相的软模式,观测到 S_C^* 相金石模式。他们还研究有如下结构(10)的铁电性液晶聚合物的介电性质(Vallerien 等,1989e):

$$
\left[\mathrm{OC.\underset{|}{C}H.COO(CH_2)_6O}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-}\mathrm{O(CH_2)_6O}\right]_n
$$
$$
\mathrm{(CH_2)_6O}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-}\mathrm{OOC.\overset{*}{C}H(Cl).\overset{*}{C}H(CH_3).C_2H_5} \qquad (10)
$$

结果表明可能观察到这种材料取向 S_C^* 相中金石模式及 S_A^* 相中软模式;很强的直流偏压电场使金石模式的强度至少降低四倍。Vallerien 等(1990)测试另一种铁电性材料的介电性质,该材料的结构与(10)相似只是偶氮基取代侧链上的联苯基[参考结构式(8)]。这种材料中金石模式受到足够压制,在 S_A^* 和 S_C^* 相都观察到软模式,在 $T(S_A^*-S_C^*)$附近

软模式的f_m呈现Curie-Weiss行为(参考图11-20,低分子量液晶的行为)。但是,低分子量液晶软模式的临界减慢范围在转变温度附近约±5K;而铁电性聚合物液晶是约±40K。低分子量液晶在转变区域的弛豫强度明显受温度影响,而聚合物材料的这个量与温度关系不大。

对铁电性液晶聚合物的这些初步研究是很有意义的,这样的材料除了在贮存和显示系统方面的应用,还可能出现新的应用,如Kremer等(1990)提到的:由交联弹性体制备压电材料,压力传感器及光学分子陀螺仪。Dumon等(1990)指出取向的硅氧烷链液晶共聚物显示铁电行为,该共聚物侧链上有两个手征性中心封头的液晶基团,结构式如(9)。他们报道的开关时间是铁电性液晶聚合物薄膜至今最快的(73℃,场强2V/μm,开关时间300μs)。虽然化学结构复杂又很难制备取向好的铁电性薄膜,这样的材料仍显示出可观的前景,尤其是作为多功能材料能显示各种介电的,压电的,热电的及电-光学效应[Buckley等(1990),多功能聚合物材料专著]。

11.6 结 束 语

以上讨论表明:介电弛豫谱(10^{-3}至10^{7}Hz)提供有关聚合物在溶液中及本体非晶态,晶态和液晶态分子动力学及物理结构方面的详细信息。这样的信息补充了用其它光谱方法,散射以及弛豫方法得到的信息。如上所说,现代化仪器可以进行快速准确测试,Liu等(1990)在100~320K和10^{-2}~10^{4}Hz范围研究反式1,4-聚异戊二烯进一步说明这点。这里不可能详细讨论某些最新的工作,例如,Boese等(1990)研究窄分子量顺式1,4-聚异戊二烯的多臂星形聚合物的介电性质,观察到正常模式弛豫和链节模式弛豫(参考前面讨论过的Adachi和Kotacka的工作),这就提供了在低于和高于缠结条件下链运动的测试模式。同样,这里没有讨论Kamiya等(1990)的工作,他们用介电方法研究压力高达60atm时非极性气体二氧化碳对甲基丙烯酸乙酯的增塑作用。实验结果表明随着气体压力增加损耗行为有明显变化,解释实验结果涉及到早期的研究工作即证明这种聚合物有α,β和(αβ)弛豫(Williams,1966b)。由这些研究工作可见:介电弛豫谱可能提供关于新型聚合物行为的重要和详细信息。

• p. 522 •

还要强调的是:现代化仪器进行的介电性质研究在过去是不可能的。前面提到(11.5.4.3节)介电谱可能跟踪研究非晶态聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶过程。在这些研究中人工平衡变压器电桥,记录测试时间、作图,最后得到在样品等温结晶各个阶段损耗因子与频率的关系。现在这样的测试已自动化,可以得到精确的更全面的介电数据。测试速度允许安排更多样的实验(例如,在不同温度下结晶)。用介电方法实时研究结晶过程是介电方法新的应用。同样,介电方法将广泛用于实时研究聚合和交联反应。例如,双酚A(DGEBA)双氧树脂的介电弛豫性质与树脂的结构及分子量有关(Sheppard和Senturia,1989)。Mangion和Johari(1990a,b)指出:用二氨基二苯基甲烷或二氨基二苯基砜固化双酚A型热固性树脂,固化过程中材料的T_g弛豫和T_g以下弛豫变化显著。在一篇很重要的论文中Mangion和Johari(1990b)证明在固化反应过程中介电常数和损耗因子随时间变化。随着材料从液体到粘弹区最后变成玻璃状固体,$\varepsilon'(\omega)$从液体极性介质特有的较大

值降低到较小值(ε'约 4)。同时,$\varepsilon''(\omega)$从平台区降低到最小值,最后在 $\varepsilon'(\omega)$曲线出现弯曲时 $\varepsilon''(\omega)$出现峰值。这些数据表明应用介电弛豫谱可能实时跟踪固化反应过程。Mangion 和 Johari 指出:他们研究的环氧树脂体系没有空间电荷损耗(MW 损耗),这点与其它呈现 ε'和 ε''短时间行为的体系相反,短时间行为主要与 MW 过程有关(Sheppard 和 Senturia,1986)。Mangion 和 Johari 指出:$\varepsilon'(\omega)$和 $\varepsilon''(\omega)$对固化时间作图的曲线随测试频率 $f=2\pi\omega$ 系统地变化,他们依据体系的弛豫行为来讨论 $\varepsilon'(\omega)$和 $\varepsilon''(\omega)$随时间及温度的变大,在固化反应过程中该体系由流动的液体到粘弹体最后变成玻璃状固体。用指数为 0.3~0.35 的 KWW 函数可以拟合 $\varepsilon''(\omega)$对 $\varepsilon'(\omega)$的复合平面(Cole-Cole)图,反应过程中 ω 固定不变而 ε'和 ε''不断变化;就是说随时间而不是随频率发生化学变化的体系的弛豫行为程度引起的行为属于化学稳定体系在其玻璃化转变区域的那种类型。这些研究表明:介电弛豫谱提供一种有效的直接方法,可以跟踪研究由极性分子组成的体系的固化过程。

• p. 523 •

合成聚合物的主要用途是提供电缆、电气和电子元件(例如电容器)、线路板以及集成电路的电绝缘。在这样的应用方面合成聚合物是不可缺少的,主要材料是各种聚乙烯,聚氯乙烯,聚苯乙烯,聚四氟乙烯及各种聚酰亚胺。例如,海底电话电缆用超低损耗的聚乙烯,线路板可以用聚酰亚胺。在所有这样的应用中聚合物的作用是惰性的,目的是提供一种材料,这种材料介质损耗低,介电强度高(高场情况),尺寸稳定,有优良的热性质和力学性质。上述聚合物能满足电器和电子工业的传统要求。

近年来要求将聚合物用于形形色色的线路板和电子线路的薄膜包装,在后一类应用中将导体和绝缘体一起加工,加工工艺类似于集成电路芯片的工艺。在这些方面聚酰亚胺最具特色,因为它们的介电常数和介质损耗低,容易加工成准确的几何结构,以及优良的热性质和力学性质;还因为在最终产品中聚酰亚胺起不活泼作用。聚酰亚胺的技术问题是它的热膨胀与水泥或金属不匹配,这影响组件中各元件的粘接;另一问题是水分渗透到聚酰亚胺中,会影响绝缘性。Tummala,Keyes,Grobman 和 Kapur,Tummala 和 Rymaszewski (1989),以及 Barfknecht 等(1989)的著作中讨论聚合物用作电绝缘材料的方方面面。

11.7 致　　谢

作者感谢 Air Force Office of Scientific Research 的支持(由 SDIO/IST 资助,由 AFOSR 管理的研究项目,合同号 F49620 87-C-0111)。虽然有版权备忘录,为便于管理还是授权 United States Government 复制和分发油印材料。

11.8 参考文献

Adachi, K., Ishida, Y. (1976), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 14,* 2219.

Adachi, K., Kotaka, T. (1983), *Macromolecules 16,* 1936.

Adachi, K., Kotaka, T. (1984), *Macromolecules 17,* 20.

Adachi, K., Kotaka, T. (1985), *Macromolecules 18,* 466.

Adachi, K., Kotaka, T. (1988), *Macromolecules 21,* 157.

Adachi, K., Fujihara, I., Ishida, Y. (1975), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13,* 2155.

Adachi, K., Hattori, M., Ishida, Y. (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 15,* 693.

Adachi, K., Imanishi, Y., Kotaka, T. (1989a), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85,* 1065.

Adachi, K., Imanishi, Y., Kotaka, T. (1989b), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85,* 1075.

Adachi, K., Imanishi, Y., Kotaka, T. (1989c), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85,* 1083.

Alper, T., Barlow, A. J., Gray, R. W. (1976), *Polymer 17,* 665.

Anderle, K., Birenheide, R., Eich, M., Wendorff, J. H. (1989), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 10,* 477.

Araki, K., Attard, G. S. (1986), *Liq. Cryst. 1,* 301.

Araki, K., Attard, G. S., Kozak, A., Williams, G., Gray, G. W., Lacey, D., Nestor, G. (1988), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 84,* 1067.

Araki, K., Aoshima, M., Namiki, N., Ujiie, S., Koide, N., Iimura, K., Imamura, Y., Williams, G. (1989a), *Macromol. Chem. Rapid Commun. 10,* 265.

Araki, K., Attard, G. S., Williams, G. (1989b), *Polymer 30,* 432.

Ashcraft, C. R., Boyd, R. H. (1976), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 14,* 2153.

Attard, G. S. (1986), *Molec. Phys. 58,* 1087.

Attard, G. S. (1989), *Polymer 30,* 438.

Attard, G. S., Araki, K. (1986), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 141,* 69.

Attard, G. S., Williams, G. (1986a), *Chem. Britain 22,* 919.

Attard, G. S., Williams, G. (1986b), *Polymer 27,* 2.

Attard, G. S., Williams, G. (1986c), *Polymer 27,* 66.

Attard, G. S., Williams, G. (1986d), *Liq. Cryst. 1,* 253.

Attard, G. S., Williams, G. (1986e), *J. Molec. Electronics 2,* 107.

Attard, G. S., Williams, G., Gray, G. W., Lacey, D., Gemmel, P. A. (1986), *Polymer 27,* 185.

Attard, G. S., Araki, K., Williams, G. (1987a), *J. Molec. Electronics 3,* 1.

Attard, G. S., Moura-Ramos, J. J., Gray, G. W., Lacey, D., White, M., Nestor, G., Toyne, K. J. (1987b), *Makromol. Chem. Rapid Publ. 188,* 2769.

Attard, G. S., Moura-Ramos, J. J., Williams, G. (1987c), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 25,* 1099.

Attard, G. S., Araki, K., Williams, G. (1987d), *Brit. Polym. J. 19,* 119.

Attard, G. S., Araki, K., Moura-Ramos, J. J., Williams, G. (1988), *Liq. Cryst. 3,* 861.

Attard, G. S., Araki, K., Moura-Ramos, J. J., Williams, G., Griffin, A. C., Bhatti, A. M., Hung, R. S. L. (1989), in: *Polymer Associated Structures, Microemulsions and Liquid Crystals:* El Nokaly, M. A. (Ed.). Washington: ACS Symp. Series, No. 384.

Barfknecht, A. T., Partridge, J. P., Chen, C. J., Li, C. J. (1989), *Advanced Packaging Materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* Vol. 167.

Bata, L., Buka, A. (1981), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 63,* 307.

Baur, M., Stockmayer, W. H. (1965), *J. Chem. Phys 43,* 4319.

Beevers, M. S., Garrington, D. C., Williams, G. (1977), *Polymer 18,* 540.

Beevers, M. S., Elliott, D. A., Williams, G. (1979), *Polymer 20,* 787.

Beevers, M. S., Elliott, D. A., Williams, G. (1980), *Polymer 21,* 13.

Beresnev, L. A., Pozhidayev, E. P., Blinov, L. M. (1984), *Ferroelectrics 59,* 321.

Beresnev, L. A., Blinov, L. M., Osipov, M. A., Piken, S. A. (1988), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 158A,* 3.

Biradar, A. M., Haase, W. (1989), *18. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle,* Freiburg.

Biradar, A. M., Haase, W. (1990), *Liq. Cryst. 7,* 143.

Biradar, A. M., Wrobel, S., Haase, W. (1989a), *Ferroelectrics 99,* 149.

Biradar, A. M., Wrobel, S., Haase, W. (1989b), *Liq. Cryst. 5,* 1227.

Biradar, A. M., Wrobel, S., Haase, W. (1989c), *Phys. Rev. A. 39,* 2693.

Blumen, A. (1987), in: *Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses, Springer Lect. Notes in Physics,* Vol. 277: Dorfmüller, Th., Williams, G. (Eds.). Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, p. 1.

Boese, D., Kremer, F., Fetters, L. J. (1990), *Macromolecules 23,* 1826.

Bormuth, F. J., Haase, W. (1987), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 153,* 207.

Bormuth, F. J., Haase, W. (1988), *Liq. Cryst. 3,* 881.

Bormuth, F. J., Haase, W., Zentel, R. (1987), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 148,* 1.

Böttcher, C. J. F., Bordewijk, P. (1978), *Theory of Electric Polarization,* 2nd. ed., Vol. 2. Amsterdam: Elsevier.

Boyd, R. H. (1983), *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed. 21,* 505.

Boyd, R. H., Porter, C. H. (1972), *J. Polym. Sci. A-2, 10,* 647.

Brather, A. (1979), *Coll. Polym. Sci. 257,* 785.

Buckley, A., Gallagher–Daggitt, G., Karasz, F. E., Ulrich, D. R. (Eds.) (1990), *Multifunctional Materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* Vol. 175. Pitts-

burgh (Pa.): Mat. Res. Soc.
Bur, A. J., Roberts, D. E. (1969), *J. Chem. Phys. 51*, 406.
Carlsson, T., Zeks, B., Filipic, C., Levstik, A., Blinc, R. (1988), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 163*, 11.
Chemla, D. S., Zyss, J. (1987), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1 and 2. Orlando: Academic Press.
Clark, M. G. (1981), *Displays*, 169.
Clark, M. G., Harrison, K. J., Raynes, E. P. (1980), *Phys. Technol. 11*, 232.
Clarkson, T. S., Glasser, L., Tuxworth, R. W., Williams, G. (1977), *Adv. Mol. Relax. Interact. Proc. 10*, 173.
Coburn, J. C., Boyd, R. H. (1986), *Macromolecules 19*, 2238.
Cole, K. S., Cole, R. H. (1941), *J. Chem. Phys. 9*, 341.
Cole, R. H. (1965), *J. Chem. Phys. 42*, 637.
Cole, R. H. (1977), *Ann. Rev. Phys. Chem. 28*, 283.
Coles, H. J., Simon, R. (1983), *U.K. Patent GB2146 787A*.
Coles, H. J., Simon, R. (1985), *Polymer 26*, 1801.
Cook, M., Watts, D. C., Williams, G. (1970), *Trans. Faraday Soc. 66*, 2503.
Cook, M., Williams, G., Jones, T. T. (1975), *Polymer 16*, 835.
Davidson, D. W., Cole, R. H. (1950), *J. Chem. Phys. 18*, 1417.
Debye, P. W. (1927), *Polar Molecules*, New York: Chemical Catalog Co.
de Jeu, W. H. (1980), *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. New York: Gordon and Breach.
de Gennes, P. G. (1971), *J. Chem. Phys. 55*, 572.
de Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca (N.Y.): Cornell Univ. Press.
Doi, M., Edwards, S. F. (1978), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 74*, 1789, 1802, 1818.
Dorfmüller, T., Williams, G. (Eds.) (1987), *Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*, in: *Springer Lect. Notes in Physics*, Vol. 277. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.
Dumon, M., Nguyen, H. T., Mauzac, M., Destrade, C., Achard, M. F., Gasparoux, H. (1990). *Macromolecules 23*, 355.
Dunmur, D. A., Miller, W. H. (1980), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 60*, 281.
Eich, M., Wendorff, J. H. (1987), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 8*, 467.
Eich, M., Wendorff, J. H., Reck, B., Ringsdorf, H. (1987), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 8*, 59.
English, A. D. (1984), *Macromolecules 17*, 2182.
Ferry, J. D. (1970), *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd. ed. New York: Wiley.
Filipic, C., Carlsson, T., Levstik, A., Zeks, B., Blinc, R., Gouda, F., Lagerwall, S. T., Skarp, K. (1988), *Phys. Rev. A. 38*, 5833.
Flory, P. J. (1969), *Configurational Statistics of Polymer Chains*. New York: Interscience.
Fröhlich, H. (1958), *Theory of Dielectrics*. Oxford: Oxford, U.P.
Fuoss, R. M., Kirkwood, J. G. (1941), *J. Amer. Chem Soc. 63*, 385.
Furukawa, T., Date, M., Nakajima, K., Kosaka, T., Seo, I. (1986), *Jap. J. Appl. Phys. 25*, 1178.
Gilchrist, J. Le G. (1978), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 16*, 1773.
Glarum, S. H. (1960), *J Chem. Phys. 33*, 1371.
Goodby, J. W., Gray, G. W. (1984), *Smectic Liquid Crystals*. Glasgow and London: Leonard Hill.
Gouda, F., Andersson, G., Carlsson, T., Lagerwall, S. T., Skarp, K., Stebler, B. (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett. 6*, 151.
Graessley, W. W. (1974), *Adv. Polym. Sci. 16*, 1.
Haase, W., Pfeiffer, M. (1990), in: *Multifunctional Materials*: Buckley, A., Gallagher–Daggitt, G., Karasz, F. E., Ulrich, D. R. (Eds.). Pittsburgh (Pa.): Materials Research Society, p. 257.
Haase, W., Pranoto, H. (1985), in: *Polymeric Liquid Crystals*, Blumstein, A. (Ed.). New York: Plenum, p. 313.
Haase, W., Pranoto, H., Bormuth, F. J. (1985), *Ber. Bunsenges 89*, 1229.
Havriliak, S., Negami, S. (1966), *J. Polym. Sci. C 14*, 99.
Hedvig, P. (1977), *Dielectric Properties of Polymers*. Bristol: Hilger.
Hill, N., Vaughan, W. E., Price, A. H., Davies, M. (1969), *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*. New York: Van Nostrand Reinhold.
Hoffman, J. D., Williams, G., Passaglia, E. (1966), *J. Polym. Sci. C 14*, 173.
Illers, K. H., Breuer, H. (1963), *J. Coll. Sci. 18*, 1.
Ishida, Y. (1969), *J. Polymer Sci. 7*, 1835.
Ishida, Y., Matsuo, M., Takayanagi, M. (1965), *J. Polym. Sci. B 3*, 321.
Johari, G. P. (1987), in: *Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses, Springer Lect. Notes in Physics*, Vol. 277: Dorfmüller, Th., Williams, G. (Eds.). Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, p. 90.
Johari, G. P., Goldstein, M. (1970), *J. Chem. Phys. 53*, 2372.
Johari, G. P., Monnerie, L. (1986), *J. Polym. Sci., Polym. Phys Ed. 24*, 2049.
Jones, B., Tidy, D., Williams, G. (1976), *J. Phys. E 9*, 693.
Jones, P., Darcy, P., Attard, G. S., Jones, W. J., Williams, G. (1989), *Mol. Phys. 67*, 1053.
Jonscher, A. K. (1983), *Dielectric Relaxation in Solids*. London: Chelsea Dielectrics Press.
Kaempf, P. (1987), *Polym. J. (Japan) 19*, 257.
Kakizaki, M., Kakudate, T., Hideshima, T. (1985), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 23*, 787, 809.
Kamiya, Y., Mizoguchi, K., Naito, Y. (1990), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. 28*, 1955.
Kelker, H., Hatz, R. (1980), *Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim: VCH publishers.
Kirkwood, J. G., Fuoss, R. M. (1941), *J. Chem. Phys. 9*, 329.
Klein, J. (1978), *Macromolecules 11*, 852.
Kohlrausch, R. (1854), *Pogg. Ann. Physik 91*, 198.
Kozak, A., Williams, G. (1989), *Mol. Phys. 67*, 1053.
Kozak, A., Moura-Ramos, J. J., Simon, G. P., Wil-

liams, G. (1989a), *Makromol. Chem. 190,* 2463.
Kozak, A., Simon, G. P., Williams, G. (1989b), *Polym. Commun 30,* 102.
Kremer, F., Vallerien, S. U., Zentel, R., Kapitza, H. (1989), *Macromolecules 22,* 4040.
Kremer, F., Vallerien, S. U., Zentel, R. (1990), *Adv. Mat. 2,* 145.
Kresse, H. (1982), *Fortsch. der Physik 30,* 507.
Kresse, H., Shibaev, V. P. (1983), *Z. Phys. Chem. (Leipzig) 264,* 161.
Kresse, H., Shibaev, V. P. (1984), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 5,* 63.
Kresse, H., Talroze, R. V. (1981), *Makromol. Chem. Rapid. Commun. 2,* 369.
Kresse, H., Kostromin, S., Shibaev, V. P. (1982), *Makromol. Chem. Rapid Commun. 3,* 509.
Kresse, H., Rötz, U., Lindau, J., Kuschel, F. (1989), *Makromol. Chem. 190,* 2953.
Laupretre, F., Nöel, C., Jenkins, W. N., Williams, G. (1985), *J. Chem. Soc., Faraday Discuss. 79,* 191.
Levstik, A., Carlsson, T., Filipic, I., Levstik, I., Zeks, B. (1987), *Phys. Rev. A. 35,* 3527.
Lindsey, C. P., Patterson, G. D. (1980), *J. Chem. Phys. 73,* 3348.
Liu, F., Boyd, R. H., Woodward, A. E., Zemel, I. S. (1990), *Macromolecules 23,* 219.
Luckhurst, G., Zannoni, C. (1975), *Proc. Roy. Soc. A 343,* 380.
Maier, W., Meier, G. (1961), *Z. Naturforsch. 16a,* 262.
Mangion, M. B. M., Johari, G. P. (1990a), *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed. 28,* 71.
Mangion, M. B. M, Johari, G. P. (1990b), *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed. 28,* 1621.
Mansfield, M., Boyd, R. H. (1978), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 16,* 1227.
Martinot-Legarde, Ph., Durand, G. (1981), *J. Phys. 42,* 269.
Martins, A. F., Esnault, P., Volino, F. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57,* 1745.
Mashimo, S., Nakamura, H., Chiba, A. (1982a), *J. Chem. Phys. 76,* 6342.
Mashimo, S., Nozaki, R., Yagihara, S., Takeishi, S. (1982b), *J. Chem. Phys. 77,* 6259.
Mashimo, S., Winsor, P., Cole, R. H., Matsuo, K., Stockmayer, W. H. (1983), *Macromolecules 16,* 965.
Mashimo, S., Yagihara, S., Chika, A. (1984), *Macromolecules 17,* 630.
Matsuoka, S., Roe, R. J., Cole, H. F. (1972), in: *Dielectric Properties of Polymers:* Karasz, F. E. (Ed.). New York: Plenum Press, p. 255.
Matsuoka, S., Williams, G., Johnson, G. E., Anderson, E. W., Furukawa, T. (1985), *Macromolecules 18,* 2652.
McArdle, C. B. (Ed.) (1989), *Side Chain Liquid Crystal Polymers.* Glasgow: Blackie.
McArdle, C. B., Clark, M. G., Haws, C. M., Wiltshire, M. C. K., Parker, A., Nestor, G., Gray, G. W., Lacey, D., Toyne, K. J. (1987), *Liq. Cryst. 2,* 573.
McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G. (1967), *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids.* London and New York: Wiley. Dover Ed. (1991), New York: Dover Publ.
McKenna, G. B. (1989), in: *Comprehensive Polymer Science:* Allen, G., Bevington, J. C. (Eds.), Vol. 2: Booth, C., Price, C. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, Ch. 10, p. 311.
Mopsik, F. I. (1984), *Rev. Sci. Instrum. 55,* 79.
Moscicki, J. K., Williams, G. (1983a), *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed. 21,* 197.
Moscicki, J. K., Williams, G. (1983b), *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed. 21,* 213.
Moscicki, J. K., Williams, G., Aharoni, S. M. (1981), *Polymer 22,* 571, 1361.
Moscicki, J. K., Williams, G., Aharoni, S. M. (1982), *Macromolecules 15,* 642.
Moynihan, C. T., Macedo, P. B., Montrose, C. J., Gupta, P. K., de Bolt, M. A., Dill, J. F., Dom, B. E., Drake, P. W., Easteal, A. J., Elterman, P. B., Moeller, R. P., Sasabe, H., Wilder, J. A. (1976), *Ann. N.Y. Acad. Sci.* Vol. 279, 15.
Ngai, K. L., Rendell, R. W. (1987), *Macromolecules 20,* 1066.
Ngai, K. L., Rajagopal, A. K., Rendell, R. W. (1986), *IEEE Trans. Electrical Insul. EI-21,* 313.
Ngai, K. L., Rendell, R. W., Rajagopal, A. K., Teitler, S. (1987a), *Ann. N.Y. Acad. Sci. 484,* 150.
Ngai, K. L., Wang, C. H., Fytas, G., Plazek, D. L., Plazek, D. T. (1987b), *J. Chem. Phys. 86,* 4788.
Nordio, P. L., Rigatti, G., Segre, U. (1973), *Mol. Phys. 25,* 129.
Osipov, M. A. (1984), *Ferroelectrics 58,* 305.
Osipov, M. A., Piken, S. A. (1983), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 103,* 57.
Pethrick, R., Richards, R. W. (Eds.) (1982), *Dynamic Properties of Solid Polymers, NATO ASI.* Dordrecht: Reidel.
Pfeiffer, M., Scherowsky, G., Beresnev, L. A., Kuhnpast, K., Hannischfeger, R., Haase, W. (1990), *Adv. Mat.,* submitted, private communication.
Pranoto, H., Haase, W. (1983), *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 98,* 299.
Pranoto, H., Haase, W., Finkelmann, H. Kiechle, U. (1984), *14. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle Vortragsreferat 12.* Freiburg: p. 1.
Pranoto, H., Bormuth, J., Haase, W., Kiechle, U., Finkelmann, H. (1986), *Makromol. Chem. 187,* 2453.
Read, B. E. (1965), *Trans. Faraday Soc. 61,* 2140.
Reddish, W. (1950), *Trans. Faraday Soc. 46,* 459.
Rendell, R. W., Ngai, K. L. (1985), in: *Relaxations in Complex Systems.* Washington (D.C.): U.S. Govt. Printing Office, p. 309.
Rendell, R. W., Ngai, K. L., Fong, G. R., Aklonis, J. J. (1987), *Macromolecules 20,* 1070.
Ribelles, J. L. G., Calleja, R. D. (1985), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 23,* 1505.
Sasabe, H., Saito, S. (1968), *J. Polym. Sci. A-2 6,* 1401.
Sayre, J. A., Swanson, S. R., Boyd, R. H. (1978), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 16,* 1739.
Schmidt, H. W. (1989), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

Adv. Mater. 28, 940.
Scott, A. H., Scheiber, D. J., Curtis, A. J., Lauritzen, J. I., Hoffman, J. D. (1962), *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A 66,* 269.
Seiberle, H., Stille, W., Strobl, G. (1990), *Macromolecules 23,* 2008.
Sheppard, N. F., Senturia, S. D. (1986), *Adv. Polym. Sci. 80,* 1.
Sheppard, N. F., Senturia, S. D. (1989), *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed. 27,* 753.
Shibaev, V. P., Kostromin, S. G., Plate, N. A., Ivanov, S. A., Petrov, V. Y., Yakolev, I. A. (1983), *Polym. Commun. 24,* 364.
Shlesinger, M. F., Montroll, E. W. (1984), *Proc. Nat. Acad. Sci. 81,* 1280.
Simon, R., Coles, H. J. (1986), *Liq. Cryst. 1,* 281.
Smyth, C. P. (1955), *Dielectric Behaviour and Structure.* New York: McGraw-Hill.
Stockmayer, W. H. (1967), *Pure Appl. Chem. 15,* 539.
Sullivan, D. E., Deutch, J. M. (1975), *J. Chem. Phys. 62,* 2130.
Tidy, D., Williams, G. (1978), unpublished.
Titulaer, U. M., Deutch, J. M. (1974), *J. Chem. Phys. 60,* 1502.
Tummala, R. R., Rymaszewski, E. T. (Eds.) (1989), *Microelectronics Packaging Handbook.* New York: Van Nostrand Reinhold.
Vallerien, S. U., Kremer, F., Boeffel, C. (1989a), *Liquid Crystals 4,* 79.
Vallerien, S. U., Kremer, F., Hüser, B., Spiess, H. W. (1989b), *Colloid Polym. Sci. 267,* 583.
Vallerien, S. U., Kremer, F., Kapitza, H., Zentel, R., Frank, W. (1989c), *Phys. Lett. A 138,* 219.
Vallerien, S. U., Zentel, R., Kremer, F., Kapitza, H., Fischer, E. W. (1989d), *Makromol. Chem. Rapid. Commun. 10,* 333.
Vallerien, S. U., Zentel, R., Kremer, F., Kapitza, H., Fischer, E. W. (1989e), *Proc. 2nd Ferroelectric Liquid Cryst. Conf.* Göteborg: *Ferroelectrics,* in press.
Vallerien, S. U., Kremer, F., Kapitza, H., Zentel, R., Fischer, E. W. (1990), *Proc. 7th. Int. Mtg. Ferroelectricity (IMF7).* Saarbrücken (1989): *Ferroelectrics,* in press, personal communication.
Van Turnhout, J. (1975), *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets.* Amsterdam: Elsevier.
Volkenstein, M. V. (1963), *Configurational Statistics of Polymeric Chains.* New York: Interscience.
Von Hippel, A. R. (1954), *Dielectric Materials and Applications.* New York, John Wiley.
Wada, A. (1977), in: *Dielectric and Related Molecular Processes, Spec. Period Report,* Vol. 3: Davies, M. (Ed.). London: The Chemical Society, p. 143.
Wang, C. C., Pecora, R. (1980), *J. Chem. Phys. 72,* 5333.
Warchol, M. P., Vaughan, W. (1978), *Adv. Mol. Relax. Proc. 13,* 317.
Wetton, R. E., Williams, G. (1965), *Trans. Faraday Soc. 61,* 2132.
Williams, D. J. (Ed.) (1983a), *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials, ACS Symp. Series,* No. 233. Washington (DC): Am. Chem. Soc.
Williams, G. (1963), *Trans. Faraday Soc. 59,* 1397.
Williams, G. (1964a), *Trans. Faraday Soc. 60,* 1548.
Williams, G. (1964b), *Trans. Faraday Soc. 60,* 1556.
Williams, G. (1966a), *Trans. Faraday Soc. 62,* 1321.
Williams, G. (1966b), *Trans. Faraday Soc. 62,* 2091.
Williams, G. (1972), *Chem. Rev. 72,* 55.
Williams, G. (1975), in: *Dielectric and Related Molecular Processes, Spec. Period Reports,* Vol. 2: Davies, M. (Ed.). London: The Chemical Society, p. 151.
Williams, G. (1978), *Chem. Soc. Rev. 7,* 89.
Williams, G. (1979), *Adv. Polym. Sci. 33,* 60.
Williams, G. (1982a), in: *Dynamic Properties of Solid Polymers, NATO ASI:* Pethrick, R., Richards, R. W. (Eds.). Dordrecht: Reidel.
Williams, G. (1982b), *IEEE Trans. Electr. Insul. EI-17,* 469.
Williams, G. (1983b), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 21,* 2037.
Williams, G. (1985), *IEEE Transactions on Electrical Insulation EI-20,* 843.
Williams, G. (1989), in: *Comprehensive Polymer Science:* Allen, G., Bevington, J. C. (Eds.); Vol. 2: Booth, C., Price, C. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, Chap. 18, p. 601.
Williams, G., Crossley, J. (1977), *Ann. Report Chem. Soc. (Phys. Chem. A),* p. 77.
Williams, G., Hains, P. J. (1971), *Chem. Phys. Lett. 10,* 585.
Williams, G., Hains, P. J. (1972), *J. Chem. Soc., Faraday Symp. 6,* 14.
Williams, G., Watts, D. C. (1970), *Trans. Faraday Soc. 66,* 80.
Williams, G., Watts, D. C. (1971a), in: *Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles and Progress,* Vol. 4, *NMR of Polymers.* Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, p. 271.
Williams, G., Watts, D. C. (1971b), in: *Dielectric Properties of Polymers:* Karasz, F. E. (Ed.). New York: Plenum, p. 17.
Williams, G., Watts, D. C. (1971c), *Trans. Faraday Soc. 67,* 1971.
Williams, G., Watts, D. C., Dev, S. B., North, A. M. (1971), *Trans. Faraday Soc. 67,* 1323.
Williams, G., Cook, M., Hains, P. J. (1972), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 68,* 1045.
Williams, G., Nazemi, A., Karasz, F. E. (1990), in: *Multifunctional Materials:* Buckley, A., Gallagher–Daggitt, G., Karasz, F. E., Ulrich, D. R. (Eds.). Pittsburgh (PA): Materials Research Society, p. 227.
Wrobel, S., Biradar, A. M., Haase, W. (1989), *Ferroelectrics 100,* 271.
Yano, O., Saiki, K., Tarucha, S., Wada, Y., (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 15,* 43.
Yemni, T., Boyd, R. H. (1979), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 17,* 741.
Yu, H., Bur, A. J., Fetters, L. J. (1966), *J. Chem. Phys. 4,* 2568.
Zentel, R., Strobl, G. R., Ringsdorf, H. (1985), *Macromolecules 18,* 960.

一般阅读资料

Dorfmüller, T., Williams, G. (Eds.) (1987), *Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*, in: *Springer Lect. Notes in Physics*, Vol. 277. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.

McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G. (1991), *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. New York: Dover.

Williams, G. (1979), *Adv. Polym. Sci. 33*, 60.

Williams, G. (1989), in: *Comprehensive Polymer Science:* Allen, G., Bevington, J. C. (Eds.); Vol. 2: Booth, C., Price, C. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, Chap. 18.

12 聚合物的光学性质

Wolfgang Knoll
Frontier Reserch Program, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako, Saitama, Japan and Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, Federal Republic of Germany
(叶 成 译 沈静姝 校)

目录

符号与缩语表

A	每个分子占有的面积
A_i	在介质 i 中电场 E_{iy} 的振幅
$\boldsymbol{B}$	磁感应
c	介质中的光速
c_0	自由空间中的光速
$\boldsymbol{D}$	电位移
d	膜的厚度
d_0	每一单层的厚度
e	电子电荷的大小
$\boldsymbol{E}$	电场
$\boldsymbol{E}(0)$	静电场
$\boldsymbol{E}_0$	电场振幅
E_{iy}	在介质 i 中电场 $\boldsymbol{E}$ 的 y 分量
f	局域场因子
$\boldsymbol{F}$	力
$\boldsymbol{F}_E$	电场力
$\boldsymbol{F}_R$	恢复力
$\boldsymbol{G}$	栅矢量
$\boldsymbol{H}$	磁场
H_0	磁场振幅

$\hbar$ 普朗克常量

I 强度

k 波数

$\tilde{k}$ 复数波数

k_0 自由空间中的波数

$\boldsymbol{k}_0$ 自由空间中的波矢

k_{iz} 介质 i 中 $\boldsymbol{k}$ 矢量的 z 分量

k_{sp}^1 包括了由薄的介电涂料所造成的位移在内的 k_{sp}^0

k_{ph}^0 光子波矢的平行分量

$\boldsymbol{k}_{sp}^0$ 在金属-空气界面的等离子表面极化子的波矢

$k_{x,m}$ 波导传输矢量分量

l 穿透深度；样品长度

L 器件长度

L_c 相干长度

L_d 共轭长度

m 电子质量；波导模式的阶

m' 二次谐波模式的阶

$\boldsymbol{M}$ 磁化强度

n 折光指数

N 每单位体积的电荷数

N_D (活性)染料分子的数密度

n_D, n_F, n_C 在三个标准波长(蓝、黄、红)的折光指数

n_i 介质 i 的折光指数

n_p 棱镜的折光指数

n_z 多层膜平面正交方向上的折光指数

n_1 本底折光指数

n_2 光学 Kerr 系数

$n_\parallel, n_\perp$ 平行和垂直于膜平面的折光指数

Δn 折光指数的变化

p 压力

$\boldsymbol{P}$ 极化密度

$\boldsymbol{P}_{NL}$ 极化率的非线性分量

$\boldsymbol{r}$ 空间坐标(位置矢量)

R 反射率

r_p p-偏振光的反射系数

r_s s-偏振光的反射系数

R_i 链段， $i=1,2,3,4$

s Kramers-Kronig 关系的变量

t	时间
T	绝对温度
T_g	玻璃化转变温度
T_m	品质因数
u	表示 $E_{x,y,z}$或 $H_{x,y,z}$的变量
V	体积;Verdet 常数
$\boldsymbol{x}$	位移矢量
X	官能团
$\hat{\boldsymbol{x}}$	x 方向的单位矢量
$\hat{\boldsymbol{y}}$	y 方向的单位矢量
α	吸收(消光)系数;指数因子
α_0	极化前的消光系数
$\alpha_\perp$	极化后膜正交方向上的消光系数
β	传播常数
β_D	分子二阶非线性光学极化率(文献中现在常用:分子一阶超极化率——译者注)
β_2	非线性吸收系数
γ	表面张力
γ_D	分子三阶非线性光学极化率(文献中现在常用:分子二阶超极化率——译者注)
γ_{xxxx}	γ_D 的分量
γ_0	水-空气界面的表面张力
Γ_h	均匀线宽
Γ_i	非均匀线宽
Δ	椭圆光度法的相位角
ε	介质的介电常数
$\tilde{\varepsilon}$	介质的复数介电常数
ε_{ij}	介电常数(二列)张量元
ε_0	自由空间的介电常数
ϑ	分布角
θ	入射角
θ_c	全内反射的临界角
θ_0	共振角
θ_1	包括了由薄介电涂层造成的移动的共振角
κ	弹簧的弹性常数
λ	光的波长
Λ	槽沟空间

λ_L　激光波长

λ_0　在自由空间的波长

λ_{max}　线性吸收的光谱位置

μ_0　导磁率

ν　光的频率

ν_D　Abbe 数

ν_0　中心频率

$\Delta\nu$　光谱宽度或线宽

Π　横向表面压

τ　开关时间

ξ　法拉第旋转角

χ　电极化率

$\tilde{\chi}$　复数电极化率

χ_{ij}　电极化率(二列)张量元

χ'　复数电极化率的实部

χ''　复数电极化率的虚部

$\chi^{(2)}$　二阶光学非线性系数

$\chi^{(3)}$　三阶光学非线性系数

$\langle\chi^{(2)}\rangle$,$\langle\chi^{(3)}\rangle$　宏观平均非线性电极化率

χ_0　在共振电介质中的电极化率常数

φ　位相

ϕ　位相因子

ϕ_0　(内)共振角

ϕ_s　序参数

$\Delta\phi^{NL}$　非线性相移

Ψ　椭圆光度法的振幅角

ω　光子频率

ω_l　激光频率

ATR　衰减全内反射

a. u.　任意单位

BAM　Brewster 角显微镜

CCD　电荷耦合器件

CD　紧致磁盘

DFWM　简并四波混频

DMPE　二肉豆蔻酰基磷脂酰基乙醇胺

DRAW　写入后直接读

DUV　深紫外

EO	电光
esu	静电单位
GI	梯度指数(即,折光指数缓变)
IOC	集成光学线路
IR	红外
LBK	Langmuir-Blodgett-Kuhn
LC	液晶
NIR	近红外
NLO	非线性光学
OWM	光波导显微术
PC	聚碳酸酯
PM-*co*-OLG	L-谷氨酸-γ-甲酯与L-谷氨酸-γ-十八烷基酯共聚物
PPA	聚苯乙炔
PPV	聚对苯撑亚乙烯
ROM	只读存储器
s,p	光的极化(s:垂直;p:平行)
SAM	自组装单层
SH(G)	二次谐波(产生)
SI	步进指数(即,折光指数台阶式变化)
SPM	表面等离子显微术
THG	三次谐波产生
UV	紫外

• p.535 •

12.1 引　　言

如果没有聚合物及其光学性质的话，我们日常生活确实将大大失去它的色彩。只要想一想杂志上的图片、我们的建筑物周围和内部的涂料，或者我们的服饰（无论是日本的和服还是西方的T恤），就很清楚了。然而，在大多数上述情况中，并非是聚合物本身通过与光相互作用显示出斑斓色彩的，而只不过是某些分散在材料中的、与高分子基质或多或少松散连接的颜料或染料起的作用。

这些明显的光学性质并不包括在本文的范围之内。我们将集中讨论聚合物的本征光学性质，也就是说，本文将集中讨论那些描述材料对于可见光响应的现象与性质。这些性质的粗略分类比如可以从透明性和双折射来着手，它们分别决定了透过样品的光强度的减小和偏振的改变。对外场的响应也是一种本征性质，例如在施加一个（强）磁场后导致的光学性质的改变，这可以用磁-光效应来加以描述。某些聚合物设计成可与光通过特殊的电子激发发生强相互作用，从而产生了范围广泛的现象，例如：由于吸收的共振特性造成的光谱变化，或者，随着激发引起的像荧光、磷光等发光现象的次级过程等。许多体系在光激发时显示出另一些性质的变化，比如，变成光电导性了。于是人们就用光响应这个一般术语来总的形容这些可以通过材料的合适设计而诱导的几乎是无限的性质变化。最典型的设计就是赋予聚合物功能化：光异构和光化学反应就可使材料的光、力学、结构、形态、流变或（介稳）相的性质发生变化。最后，描述材料对于超强光场（即巨大的激光脉冲）响应的非线性光学性质已成为近年来聚合物光学性质研究中最活跃的领域之一。

下面我们将只能选择一些例子来试着浏览一下已经广泛研究和发展的成果，它们大多数都集中在两个近乎相反的课题上，其一是减小与光的相互作用以使在用于（局部）数据通信网络的聚合物光纤（POF）中的损耗变小，或使光盘信息存储中光记录和读出的噪声变小。另一是努力使与光的相互作用得到加强，如在有选择的聚合物中使依赖于光强的折光指数变化 n_2 增加，以满足未来光子学器件应用中的“光-光”开关的需要。

• p.536 •

上面述及的内容表明，有关聚合物与光的相互作用的许多其它方面，其中特别是与可见光（$\lambda=400\sim800$nm）以外的光的相互作用在本文中将被忽略，而有关POF在近红外（NIR）的损耗则是个例外。这里将不考虑红外（IR）振动光谱。对于聚合物研究至少在诊断目的方面来讲是很重要的又一题目是光的（无论是弹性、准弹性、或非弹性，即布里渊或拉曼光谱的）散射，这在本书第14和第7章已有涉及，这里也就略去了。最后，所有包括稳态或时间分辨的吸收或荧光标记实验在内的有关光学标记技术在本文中也没有涉及。

不过，在谈到某些光学现象和性质时，我们也将会提到一些要想能够定量测定材料相关参数所必须发展的实验技术。

最后，我们还必须把某些已经讨论过的材料性质方面的进展放到目前和未来应用的光学器件配置中来看。从这一点上来讲，作为21世纪技术的光子学已成为聚合物材料科学和技术研究与发展的主要动力。

本章的内容是这样安排的：12.2节在由麦克斯韦方程所给出的光与物质相互作用的

经典电动力学描述的基础上对基本理论概念作一个大概的介绍;此外还包括了有关非线性光学的简单介绍。12.3 节集中讨论某些与其透明性或色散之类"无源"性质相关的材料性质。12.4 节称之为"特殊配置的聚合物",叙述聚合物超薄膜,包括由单分子层到多层组装、平面和沟道型波导结构、以及光纤和光记录原理。最后的 12.5 节则是讲非线性材料以及以二阶($\chi^{(2)}$)和三阶($\chi^{(3)}$)非线性光学效应为基础的器件概念。

12.2 描述光与物质相互作用的理论概念

光是一种电磁波现象,它可用与所有的电磁辐射一样的理论概念来描述。图 12.1 给出了电磁波(无限)谱,其中光频的范围是从红外(频率 $\nu=3\times10^{11}$Hz,波长 $\lambda=1$mm)到紫外($\nu=3\times10^{16}$Hz、$\lambda=10$nm),可见光谱则局限于 λ 从 400 到 800nm 这么一个很窄的范围。描述光与物质相互作用因而也是理解聚合物光学性质的基础之最合适理论是麦克斯韦方程。下面我们将只简略的谈一些与理解这些性质以及实现本文所讨论的材料功能化应用的特殊要求相关的内容。

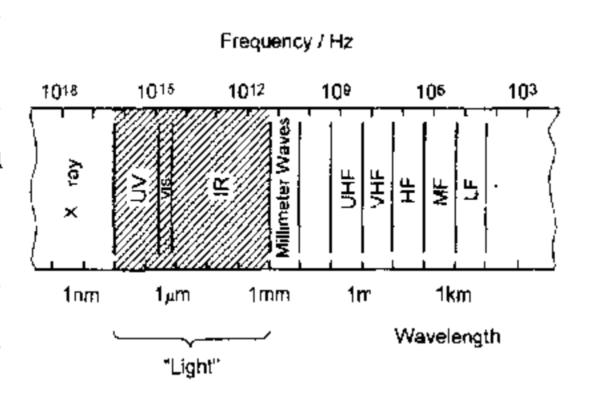


图 12-1 电磁波谱和"光"的范围(Saleh 和 Teich,1991)

12.2.1 波在自由空间的传播

我们从描述光在自由空间(即真空)中传播的基本原理(Born 和 Wolf,1980)着手,这就是大家非常熟悉的称之为麦克斯韦方程的一组偏微分方程:

$$\nabla\times\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)=\varepsilon_0\frac{\partial\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\tag{12-1}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=-\mu_0\frac{\partial\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\tag{12-2}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=0\tag{12-3}$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)=0\tag{12-4}$$

• p.537 •

自由空间的介电常数 $\varepsilon_0\approx1/(36\pi)\times10^{-9}$,导磁率 $\mu_0=4\pi\times10^{-7}$(MKS 单位制,而 SI 单位制则分别为 $\varepsilon_0=8.8542\times10^{-12}\mathrm{AsV^{-1}m^{-1}}$,$\mu_0=1.2566\times10^{-6}\mathrm{VsA^{-1}m^{-1}}$)。$\nabla\times$和$\nabla\cdot$分别是通常的旋度和散度算符。$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$是电场,$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$是磁场,表示电磁波是位置 r 和时间 t 的函数,

麦克斯韦方程(12-1)~(12-4)的一个直接结果是所谓的波动方程

$$\nabla^2u-\frac{1}{c_0^2}\frac{\partial^2u}{\partial t^2}=0\tag{12-5}$$

式中 u 表示 $\boldsymbol{E}$ 或 $\boldsymbol{H}$ 的三个分量(E_x,E_y,E_z 或 H_x,H_y,H_z)中的任一个,∇^2 是 Laplace 算符,即

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \tag{12-6}$$

c_0 是光在真空中的速度：

$$c_0 = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0}} \approx 3 \times 10^8 \text{m/s} \tag{12-7}$$

上面的波动方程的一个特殊解是电场和磁场分量为平面波的单色电磁波：

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_0 e^{i(2\pi\nu t - \boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r})} \tag{12-8}$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{H}_0 e^{i(2\pi\nu t - \boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r})} \tag{12-9}$$

式中的 $\boldsymbol{k}_0$ 称之为波矢，其大小为波数 $k_0 = 2\pi/\lambda_0 = 2\pi\nu/c_0$。

由麦克斯韦方程可知，$\boldsymbol{k}_0$、$\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 是相互正交的。由于 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 处于与(由 $\boldsymbol{k}_0$ 给出的)传播方向正交的平面内，波就称之为横向电磁波(TEM)。

12.2.2 光的极化

现在来考虑一个速度为 c_0、频率为 ν、在 z 方向上传播的单色平面波。电场位于 x-y 平面内，于是可写为：

$$E(z,t) = E_x \hat{x} + E_y \hat{y} \tag{12-10}$$

其电场分量 E_x 和 E_y 分别为：

$$E_x = E_{x0} \cos\left[2\pi\nu\left(t - \frac{z}{c_0}\right) + \varphi_x\right] \tag{12-11}$$

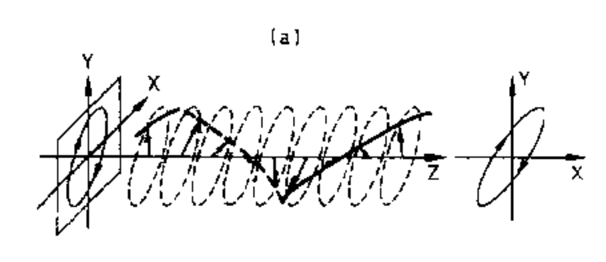
$$E_y = E_{y0} \cos\left[2\pi\nu\left(t - \frac{z}{c_0}\right) + \varphi_y\right] \tag{12-12}$$

式中的 $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$ 是沿 x 和 y 方向的单位矢量，E_x 和 E_y 分别是电场在 x 和 y 方向上的分量，φ_x 和 φ_y 则是两个正交的部分波，它们的位相一般是不同的。

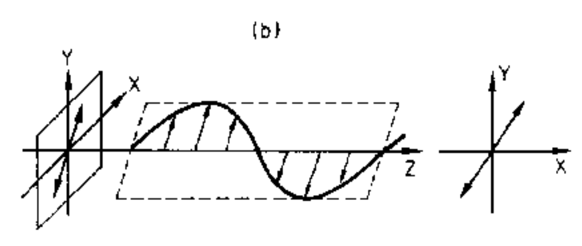
如果分量 E_{x0} 和 E_{y0} 也不同，由于在固定的 z 值，故作为椭圆偏振光来处理，电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 的尖顶在 x-y 方向上作周期的转动形成椭圆轨迹。这个椭圆的形状取决于两者振幅的比例 E_{x0}/E_{y0} 和位相差 $\varphi = \varphi_x - \varphi_y$，如图 12-2a 所示。

• p. 538 •

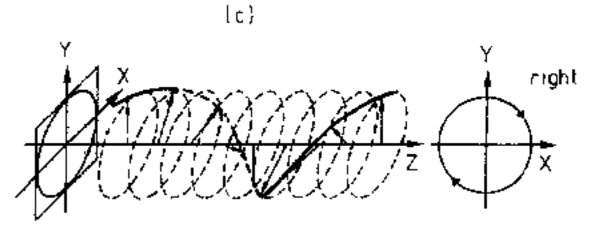
(a)



(b)



(c)



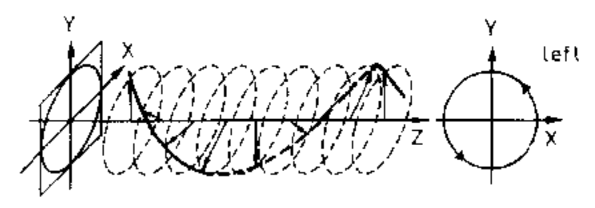


图 12-2　电场矢量顶点的轨迹。图右为位置固定 z = 常数而图左为时间固定 t = 常数时的情况。(a)椭圆偏振波；(b)线性偏振波；(c)左和右圆偏振波(Saleh 和 Teich，1991)

如果一个分量消失(比如 $E_{x0} = 0$)，光就在另一分量的方向(y 方向)上线性偏振。如果位相差 $\varphi = 0$ 或 π，波也是线性偏振的。在这些情况下，图 12-2a 的椭柱

陷缩到平面内，就像图 12-2b 所示那样。当 $\varphi=\pm\pi/2$ 和 $E_{x0}=E_{y0}=E_0$ 时椭柱变成圆柱而波就是圆偏振。当 $\varphi=+\pi/2$ 时，从波传播方向来看 E-场矢量的端点以顺时针方式转动，这种波称为右圆偏振。当 $\varphi=-\pi/2$ 时就以反时针方式转动，光是左圆偏振的，图 12-2c 描绘出了这样两种情况。

12.2.3 介质中的麦克斯韦方程

在一个没有自由电荷或电流的介质中，麦克斯韦方程写为

$$\nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\partial \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \tag{12-13}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\partial \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \tag{12-14}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = 0 \tag{12-15}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = 0 \tag{12-16}$$

其中的电位移 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)$ 与电场的关系为

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = \varepsilon_0\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) \tag{12-17}$$

这里 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ 是电介质的极化密度。同样，磁感应 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$ 与磁场的关系为

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \mu_0\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) + \mu_0\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t) \tag{12-18}$$

式中 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)$ 是磁化密度。由于只需处理非磁性材料，上式可改写为

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \mu_0\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) \tag{12-19}$$

12.2.4 线性介电介质

介电介质的性质是由称为介质方程的极化密度 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ 和电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ 之间的关系式来表示的，因而这个关系式也就决定了聚合物的光学性质。

• p. 539 •

12.2.4.1 线性、非色散、均匀和各向同性介质

让我们先来回顾一些定义(Saleh 和 Teich，1991)。当一种介质的极化密度 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ 与电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ 线性相关的话，我们就称这种介质是线性的。这时叠加原则是适用的。如果介质的响应是瞬时的，那么它就是非色散的。很清楚，这只是一种理想情况，因为无论体系的响应多么快，它总是有一定的响应时间的。如果 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 之间的关系与位置 $\boldsymbol{r}$ 无关，这种介质就是均匀的。当介质的 $\boldsymbol{P}$-$\boldsymbol{E}$ 关系与 $\boldsymbol{E}$ 的方向无关，也就是说从所有方向看起来材料是相同的，我们就称它为各向同性的。这时 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 必须是平行的。最后，如果一个介质在每个位置的 $\boldsymbol{P}$ 都只是由在同一位置的 $\boldsymbol{E}$ 所诱导的话，这种介质就称之为空间非色散的。

对于这样一种介质其 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的关系可写成：

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) = \varepsilon_0\chi\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) \tag{12-20}$$

式中 χ 是一个标量常数，称之为电极化率。

把方程(12-20)代入方程(12-17)中就得到

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = \varepsilon_0(1+\chi)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) \tag{12-21}$$

我们可写成

$$D(r,t) = \varepsilon E(r,t) \tag{12-22}$$

显然 D 和 E 是平行而且成比例的。常数 $\varepsilon=\varepsilon_0(1+\chi)$ 是介质的电容率，比例 $\varepsilon/\varepsilon_0=(1+\chi)$ 是介电常数。

于是波动方程(12-5)就变成

$$\nabla^2 u - \frac{1}{c_2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \tag{12-23}$$

这时光在介质中的速度为 $c=1/\sqrt{\varepsilon\mu_0}$。

在自由空间与介质中的光速的比例称之为折光指数 n

$$n = c_0/c \tag{12-24}$$

它与介电常数的关系是

$$n = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = (1+\chi)^{\frac{1}{2}} \tag{12-25}$$

12.2.4.2 非均匀和各向异性介质

在一个非均匀的介电介质，比如折光指数是缓变的而在其它方面是线性、非色散及各向同性的聚合物(见本章 12.4.2.3 节)中，$P=\varepsilon_0\chi E$ 和 $D=\varepsilon E$ 这两个关系仍是正确的，不过比例常数 χ 和 ε 变成为位置的函数 $\chi=\chi(r)$ 和 $\varepsilon=\varepsilon(r)$。同样，折光指数也是位置的函数了，即 $n=n(r)$。

对于一种(长度尺标为光波长)的慢变非均匀材料，波动方程仍是适用的，不过其光速已是一个局部变化的量 $c(r)$ 了

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2(r)}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \tag{12-26}$$

式中 $c(r)=c_0/n(r)$，因此，光在通过一个具有一定折光指数分布的材料时，光速也作相应的变化。

• p. 540 •

在各向异性介质中，矢量 P 和 E 之间的关系取决于 E 的方向，而且两个矢量并不一定必然平行。如果介质是线性、均匀和非色散的，P 的每个分量是 E 的三个分量的线性组合

$$P_i = \sum_j \varepsilon_0\chi_{ij}E_j \tag{12-27}$$

式中 $i,j=x,y,z$。因此，一个各向异性材料对电场的极化响应就要用一个三列极化率张量 χ_{ij} 来描述。图 12-3 给出了它的示意。同样，D 和 E 是通过电容率张量 ε_{ij} 来相关联的

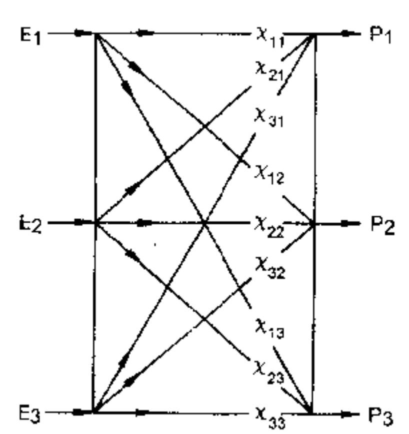


图 12-3 一个各向异性介质的极化 P 与电场 E 之间的关系是由电极化率张量 χ_{ij} 的 9 个元来表征的

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij}E_j \tag{12-28}$$

通过对坐标体系作适当的旋转，我们总可以使非对角元变为零，于是就定义了介质的主轴。

12.2.4.3 吸收

可以用复数电极化率形象地表示介电材料对光的吸收

$$\tilde{\chi} = \chi' + i\chi'' \tag{12-29}$$

这与复数介电常数 $\tilde{\varepsilon}=\varepsilon_0(1+\tilde{\chi})$ 相当，于是，波数也变为复数了

$$\tilde{k} = 2\pi\nu(\tilde{\varepsilon}\mu_0)^{1/2} = (1+\tilde{\chi})^{1/2}k_0 = (1+\chi'+i\chi'')^{1/2}k_0 \tag{12-30}$$

一个平面波在这种介质中沿 z 方向传播，我们就可以用正比于 $e^{-i\tilde{k}z}$ 的复数振幅来描述。由于 $\tilde{k}$ 是复数，把它的实部与虚部分开来写是有用的，即

$$\tilde{k} = \beta - \frac{i}{2}\alpha \tag{12-31}$$

这样，波的强度就可看作按因子 $|e^{i\tilde{k}z}|^2=e^{-\alpha z}$ 而衰减的，系数 α 表示吸收系数（或消光系数），β 是传播常数

$$\beta = n \cdot k_0 \tag{12-32}$$

其中 n 是介质的有效折光指数。把方程(12-32)代入方程(12-31)和(12-30)，我们就得到了一个把折光指数 n 和吸收系数 α 与电极化率的实部 χ' 和虚部 χ'' 关联起来的方程，

$$n - i\frac{\alpha}{2k_0} = (1+\chi'+i\chi'')^{1/2} \tag{12-33}$$

对于弱吸收介质（$\chi',\chi''\ll1$），就有

$$n \approx 1 + \frac{1}{2}\chi' \tag{12-34}$$

$$\alpha = -k_0\chi'' \tag{12-35}$$

12.2.4.4 色散

· p. 541 ·

色散介质的特征是其电极化率 $\chi(\nu)$、折光指数 $n(\nu)$ 和光速 $c(\nu)$ 的频率依赖（因而波长依赖）性。这种现象在玻璃之类无机材料中是大家很熟悉的。它可以作为了解光学元件功能的基本概念，如用棱镜使白光色散为不同颜色的光；也可以作为一个受限制的性能（如透镜的色差）的来源。图 12-4 给出了示意。介质色散量度是 Abbe 数 ν_D，其定义为

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{(n_F - n_C)} \tag{12-36}$$

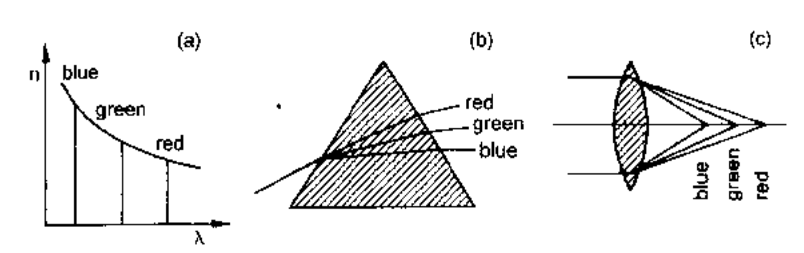


图 12-4 (a)光在一个具有波长依赖折光指数的介电介质中的色散。这种色散用于使光的“颜色”为棱镜所裂分(b)以及限制透镜的色差(c)(Saleh 和 Teich，1991)

式中 n_D，n_F 和 n_C 是材料在 486.1nm（蓝光），589.2nm（黄光）和 656.3nm（红光）这三个标准波长下的折光指数。

由线性体系理论给出的极化率密度 $\boldsymbol{P}(t)$ 和外电场 $\boldsymbol{E}(t)$ 之间关系的直接结果是所谓的 Kramers-Kronig 关系

$$\chi'(\nu) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{s\chi''(s)}{s^2 - \nu^2}\mathrm{d}s \tag{12-37}$$

$$\chi''(\nu) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\nu\chi'(s)}{\nu^2 - s^2}\mathrm{d}s \tag{12-38}$$

这些与电极化率的实部和虚部因而也就与吸收和色散相关的方程的实际结果在于，一旦一种材料在足够宽的波长范围的吸收谱(包括所有有关激发)能测出或已知时，材料的折光指数就可以算出来了。

12.2.4.5　电介质与共振

· p. 542 ·

一个使介质在其电子跃迁(激发)附近的光学性质具体化的有益方法是把它看成是根据 Lorentz 模型的强迫谐振子的组合(Zernicke 和 Midwinter，1973)。在此模型中，电子被处理为通过一个弹性常数 κ 的弹簧接到核上的电荷 e。在各向同性近似下，由电场加到电子上的力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{E}}$ 为

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{E}} = e\boldsymbol{E} \tag{12-39}$$

于是导致产生了一个从平衡位置的位移 $\boldsymbol{x}$，而它又通过弹簧在电子上诱导了一个恢复力 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{R}}$

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{R}} = -\kappa\boldsymbol{x} \tag{12-40}$$

这个力使质量为 m 的电子产生一个加速度，其运动方程为

$$\frac{e}{m}\boldsymbol{E} - (2\pi\nu_0)^2\boldsymbol{x} = \frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2} \tag{12-41}$$

式中的 $2\pi\nu_0 = \sqrt{(\kappa/m)}$ 是(自由)电子-核振子的共振频率。引进一个阻尼项，$-2\pi\Delta\nu\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{x}/\mathrm{d}t$，于是就给出了大家很熟悉的描写力强迫阻尼谐振子的微分方程，

$$\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2} + 2\pi\Delta\nu\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} + (2\pi\nu_0)^2\boldsymbol{x} = \frac{e}{m}\boldsymbol{E} \tag{12-42}$$

由电子位移 $\boldsymbol{x}$ 导致了一个极化密度 $\boldsymbol{P} = N\cdot e\cdot\boldsymbol{x}$，$N$ 为每单位体积的电荷数。对一个在 E 场以频率为 ν 振荡的单色波，$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi\nu t}$，当

$$[-2(\pi\nu)^2 + \mathrm{i}4\pi^2\Delta\nu\cdot\nu + (2\pi\nu_0)^2]P = (2\pi\nu_0)^2\varepsilon_0\chi_0 E \tag{12-43}$$

其中

$$\chi_0 = \frac{e^2N}{m\varepsilon_0(2\pi\nu_0)^2} \tag{12-44}$$

时它将满足方程(12-42)。把方程(12-43)与方程(12-20)和(12-29)加以比较，就可得到 $\chi(\nu)$ 的实部与虚部

$$\chi'(\nu) = \chi_0\frac{\nu_0^2(\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 - (\nu\Delta\nu)^2} \tag{12-45}$$

$$\chi''(\nu) = -\chi_0\frac{\nu_0^2\nu\Delta\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 - (\nu\Delta\nu)^2} \tag{12-46}$$

如果在(本底)折光指数为 n_0 的主体介质中这些共振振子足够稀少时,总的折光指数和吸收系数分别为

$$n(\nu) \approx n_0 + \frac{\chi'(\nu)}{2n_0} \tag{12-47}$$

$$\alpha(\nu) \approx -\left(\frac{2\pi\nu}{n_0 c_0}\right)\chi''(\nu) \tag{12-48}$$

图 12-5 说明了这种频率依赖性。

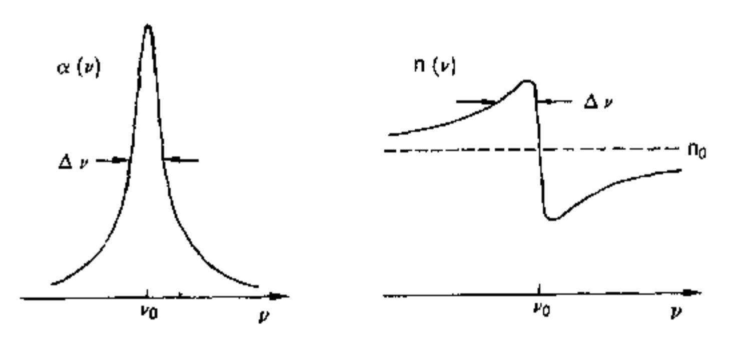


图 12-5 本底折光指数为 n_0 的介电介质在靠近电子共振时的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 和折光指数 $n(\nu)$(Saleh 和 Teich,1991)

典型的介电介质含有多重共振,因此总的电极化率是这些共振贡献的加和。图 12-6 是一个在紫外和红外有共振吸收的材料的例子,图中所示表明吸收系数和折光指数都是波长的函数。

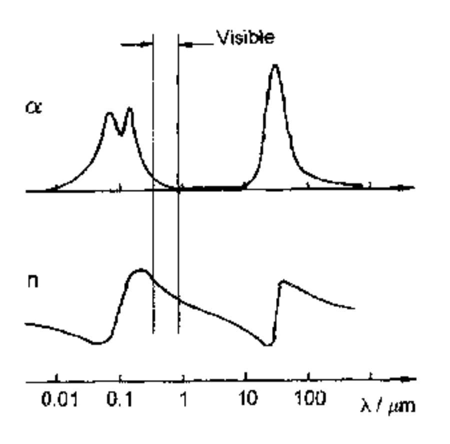


图 12-6 一种有几个共振跃迁的材料的吸收系数 α 和折光指数 n 的典型波长依赖性(Saleh 和 Teich,1991)

12.2.5 非线性光学

· p. 543 ·

在非线性介质中 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的关系是非线性的(Shen,1984)。然而,我们仍然可以用麦克斯韦方程来推导出描述非线性介质中的电磁波行为的偏微分方程。对于均匀和各向同性介质,这个方程可写成

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{1}{c_0^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{P}}{\partial t^2} \tag{12-49}$$

我们可以很方便的用在 $\boldsymbol{E}=0$ 的 Taylor 幂级数展开来把 $\boldsymbol{P}$ 写成为线性与非线性部分的加和:

$$\boldsymbol{P} = \epsilon_0 \chi \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}_{\mathrm{NL}} \tag{12-50}$$

其中

$$|\boldsymbol{P}_{\mathrm{NL}}| = \epsilon_0(\chi^{(2)}|\boldsymbol{E}|^2 + \chi^{(3)}|\boldsymbol{E}|^3 + \ldots) \tag{12-51}$$

于是,方程(12-49)就变成

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{P}_{\mathrm{NL}}}{\partial t^2} \tag{12-52}$$

这是一个波动方程,其中项 $-\mu_0(\partial^2 \boldsymbol{P}_{\mathrm{NL}}/\partial t^2)$ 起到作为材料的(非线性)辐射源的作用。方程(12-52)就是非线性光学理论的基本方程。

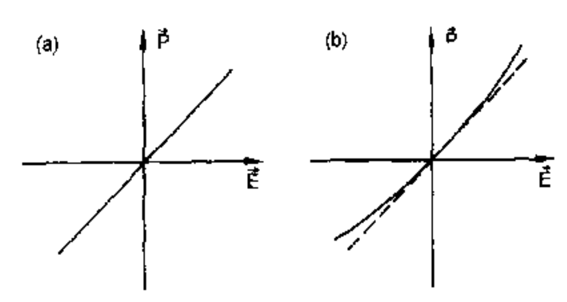


图 12-7　在线性(a)和非线性(b)介质中的极化 P 与电场 E 之间的关系

图 12-7 图像化的说明了这个情况，其中 12-7(a)给出了材料对电场线性响应的极化：电场加倍时极化也加倍；12-7(b)示出了非线性材料的(高度简化了的)情况。为描述电场诱导的极化需要用更高阶项。然而必须记住，一般这些微分是极小的，直到 1960 年激光发现后才可能产生可与原子间电场(典型为 $10^5 \sim 10^8$V/m)相竞争的光场强度，使非线性光学效应的实验观察才得以开始。

12.2.5.1　二阶非线性光学

我们来大体考察一下具有二阶非线性电极化率的非线性材料之光学性质：

$$|\boldsymbol{P}_{NL}| = \varepsilon_0 \chi^{(2)} |\boldsymbol{E}|^2 \tag{12-53}$$

如果 E 是正弦电场

$$E(z,t) = E_0 \cos(2\pi\nu t - kz)$$

在这种介质中诱导非线性极化，则可写出

$$P_{NL} = (\varepsilon_0/2)\chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(4\pi\nu t - 2kz)] = P_{NL}(0) + P_{NL}(2\nu) \tag{12-54}$$

图 12-8(a)说明了这个过程。式中的项 $P_{NL}(0)$ 描述了直流电压的产生，称为光整流过程；项 $P_{NL}(2\nu)$ 是频率为输入频率两倍的辐射源，称为二次谐波产生(SHG)过程。

如果我们同时施加光场 $E(\nu)$ 和直流电场(或低频交流电场) $E(0)$，则两个场的加和

$$E = E(0) + E_0 \cos(2\pi\nu t - kz) \tag{12-55}$$

就诱导了极化

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E(0) + E_0 \cos(2\pi\nu t - kz)]^2 \tag{12-56}$$

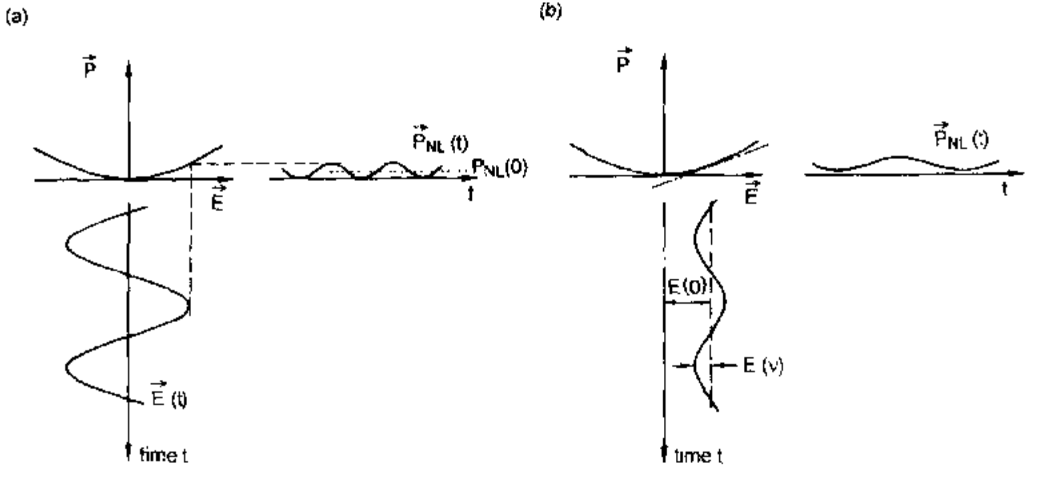


图 12-8　(a)图示证实了正弦输入场激发非线性光学介质的效应：得到了一个直流极化 $P_{NL}(0)$("光整流")和频率为入射光两倍的极化分量("二次谐波产生")；(b)在强电场 $E(0)$ 和弱光场 $E(\nu)$ 下存在二阶关系的线性化 $|P_{NL}| = \varepsilon_0 \chi^{(2)} |E|^2$(Saleh 和 Teich，1991)

· p. 544 ·
式中含有频率为 $0,\nu,2\nu$ 的分量。如果光场远小于直流电场 $|E(\nu)|^2 \ll |E(0)|^2$，2ν 的极化分量可以忽略。这是与图 12-8(b)虚点线示出的在 $E=E(0)$ 时 P_{NL} 为 E 的函数的线性化相等价的。在频率 ν 的极化

$$P_{NL}(\nu) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}E(0)E_0\cos(2\pi\nu t - kz) \tag{12-57}$$

可以重写为

$$P_{NL}(\nu) = \varepsilon_0\Delta\chi E(\nu) \tag{12-58}$$

式中

$$\Delta\chi = 2\chi^{(2)}E(0) \tag{12-59}$$

表示了正比于电场 $E(0)$ 的电极化率变化。介质的非线性造成电场 $E(0)$ 与光场 $E(\nu)$ 之间其一控制另一的耦合。我们称这个效应为线性电光效应(Pockels 效应)。

12.2.5.2 三阶非线性光学

中心对称介质的 P_{NL} 表达式中不存在二阶项，主要的非线性是三阶的

$$|P_{NL}| = \varepsilon_0\chi^{(3)}|E|^3 \tag{12-60}$$

这种材料称之为 Kerr 介质。

一个频率 ν 的单色光波诱导了一个含有频率 ν 和 3ν 贡献的非线性极化，后一过程就是所谓的三次谐波产生(THG)。

在 ν 的极化分量相当于在频率 ν 处的电极化率的增量变化 $\Delta\chi$，可写成

$$\Delta\chi = \frac{P_{NL}(\nu)}{E(\nu)} = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\nu)|^2 \tag{12-61}$$

电极化率的这个变化与折光指数的变化 Δn 是等价的，它们都正比于电场振幅的平方。因此，折光指数的总变化就是光强 I 的线性函数，

$$n(I) = n + n_2 I \tag{12-62}$$

式中

$$n_2 \propto \chi^{(3)} \tag{12-63}$$

· p. 545 ·
这个效应称为光学 Kerr 效应，它是一个自诱导效应，波的相速取决于波自身的强度。

这种强度依赖的折光指数变化 n_2 是一种很广泛的非线性光学现象，其中最重要的是，它是简并四波混频的基础，在聚合物中也已观察到了。这种实时全息对于在未来光子器件配置所需的超快非线性响应时间测定来说是特别有帮助的，这个技术将在 12.5 节中讨论。其它的基于光学 Kerr 效应的现象还有自相调制，自聚焦，光学相共轭和空间孤子等。

12.3 有特殊可调光学性质的聚合物

按照在引言中的介绍，在这节中我们将集中讨论近年来在发展聚合物材料的特殊和可剪裁性质方面取得的巨大进展。根据不同应用的需求，这些合成和加工优化的目的是尽可能减少与光的相互作用而并不改变它的强度、极化状态等。很清楚，用聚合物替代无机

玻璃而用于窗户、遮阳棚、眼镜和幕片等就是这类应用的例子。一个最近的例子是用聚合物作为光存储光盘的基底材料，有关这方面的情况将在下面作简要的讨论。第二个迅速发展的领域是用高透明聚合物来作聚合物光纤，这将在 12.4.2.3 节中作介绍。

聚合物的另一个重要的光学性质是它们的色散行为。各向同性或各向异性折光指数及其对光的波长依赖性是关键的参数，集成光学要求在整个聚合物范围内可调到某确定值。将在下面讨论的有宽范围折光指数值和色散特性的固体聚电解质就是一个例子。

接着再就聚合物磁光效应应用的某些最新进展作些介绍。聚合物作为阻抗材料在微电子学中的最重要的可能应用将在本丛书的第 18 卷中介绍，这些阻抗材料的光子吸收是要优化的，当然，对诸如因曝露于光后由激发引起了溶解度的改变等其它性质也同样是要优化的。

12.3.1 用作光盘透明基质的聚合物

廉价激光的实用化使人们改变了原有的大量存储的概念而对光信息存储给予了更大的重视。不过目前在光记录方面聚合物的最大用途还仍然是作为光盘的基质。用于紧致磁盘(CD)、大容量只读存储器(CD-ROM)和视盘的材料必须满足下述极端的要求(Kampf，1985)：

- 光学均匀(双折射小)；
- 在可见区以及某些情况下在紫外(λ=280～380nm)区高度透明；
- 形状稳定性好(热膨胀小、吸水小于 0.3%)；
- 对温度或湿度的膨胀是各向同性增加的；
- 良好的力学性能；
- 厚度恒定、平面性；
- 对“槽纹”的模塑加工其流变性能恒定(参见图 12-41)。

· p.516 ·

表 12-1　PMMA 和 PC 基质的一些物理性质 (Pearson，1988)

物理性质	PC	PMMA
在 830nm 时的透射比	90	92～93
在 830nm 时的折光指数	1.58	1.49
T_g(℃)	150	100
热膨胀系数(10^{-5}℃$^{-1}$)	6～7	7.6
Rockwell 硬度(Mscale)	75	90
Izod 碰撞强度(kg·cm/cm)	1～2	1.6
H_2O 吸收(%)	0.25	0.34

目前用于制作光盘的基质用得最多的是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚(4-甲基戊烯-1)以及聚碳酸双酚丙烯酯类(PCs)，这些聚合物可提供玻璃一样的光学质量。表 12-1 选录了 PMMA 和 PC 的一些物理性质(引自 Pearson，1988)。

12.3.2 具有可调折光指数和色散特性的玻璃态聚合物固体聚电解质

现在可以买到的各种聚合物都有不同的折光指数和色散特性。然而，图 12-9 表明这些聚合物材料由于它们缺乏像火石玻璃中存在的多电子重金属之类的高度可极化单元，因此折光指数都比无机玻璃低得多，比如聚四氟乙烯的 n_D 为 1.315，当然这是一个极端的例子(图 12-9 中的点 A)。聚 N-乙烯基咔唑的折光指数较高，为 n_D=1.675，它也有很大的色散 ν_D=19(图 12-9 中的点 B)[注意，由方程(12-36)可知，ν_D 越大色散越小]。

把现有的聚合物的折光指数提高的一个成功努力是最近报道的也称之为紫罗烯的固

体聚电解质(Simmrock 等,1989)。它们的一般结构是

$$[R_1—N^+(R_3)_2—R_2—N^+(R_4)_2]X^2$$

· p. 547 ·

式中主链链段 R_1、R_2、R_3 和 R_4 是脂肪族基团之类有机基团。这些固体聚电解质的固态性质,比如结晶性或固化作为玻璃的能力等,几乎是无限可调节的,另一方面,通过引进合适的对离子 X^{2-}(一价和二价离子都行)还可大大改变它们的光学性质。特别是,在主链中引进结构不规整性($R_1 \neq R_2$)就可以合成出具有性质(如玻璃化转变温度)十分不同的玻璃态聚合物。表 12-2 列出了在扩展具有宽 Abbe 数范围的高折光指数聚合物选择方面的研究进展(参见图 12-9)。

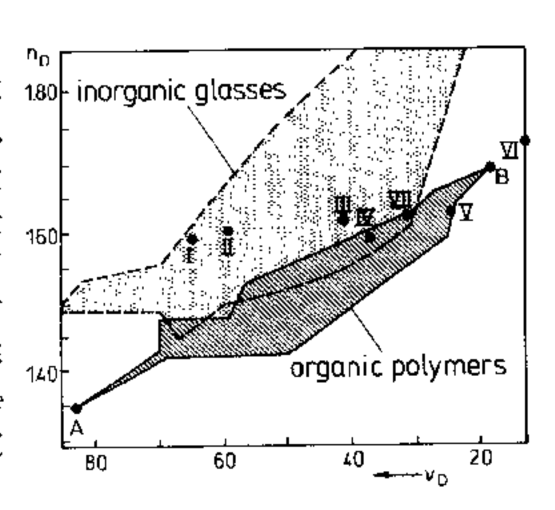


图 12-9 无机玻璃(虚点区)、有机聚合物(虚线区)和一系列选择的紫罗烯(Ⅰ至Ⅶ见表 12-2)的折光指数 n_D 和光学色散 ν_D。A:聚四氟乙烯;B:聚 N-乙烯基咔唑

高折光指数和大色散之间的相互关系可由图 12-10 中的两个不同紫罗烯的例子来证明(Mathy 等,1991)。第一个是表 12-2 中的以 $ZnBr_4^{2-}$ 为对离子的聚电解质Ⅰ,它的最强吸收在不超过 $\lambda=220$nm 的深紫外区[见图 12-10(a)]。本底折光指数 $n_0=1.516$ 的 Kramers-Kronig 分析[参见方程(12-37)和(12-38)]表明,尽管折光指数较高,可见区的色

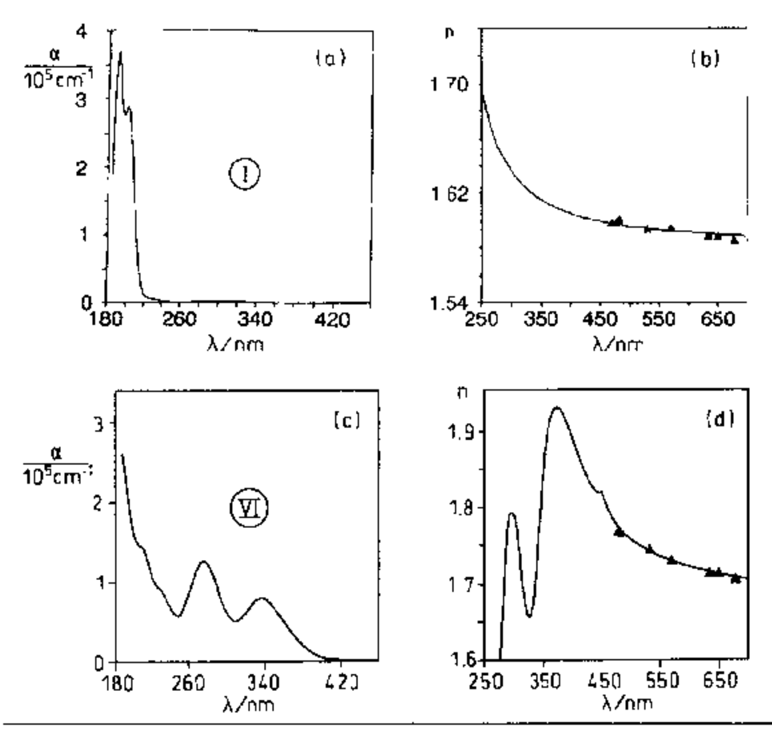


图 12-10 紫罗烯Ⅰ(a)和Ⅵ(c)的吸收以及它们的 Kramers-Kronig 分析(b)和(d),本底折光指数为 $n_0=1.516$(译者注:原图注为 1.515 与本文 1.516 不同,经核对文献,取本文中的值)

散很小[图 12-10(b)]。另一方面，在聚电解质 VI 中引进 HgI_4^{2-} 离子就把材料的吸收延伸到近紫外区[图 12-10(c)]，结果是有一很高的、强烈依赖于波长的(共振增强)的折光指数，也就是说，其 Abbe 数很低[图 12-10(c)]。

很显然，对于满足未来的器件应用所需的配置(比如集成光学)来说，聚合物材料的线性光学性质的这种随意调节可能性是一个非常吸引人的特点。我们还应指出的是，引进对离子当然也可能会提高非线性极化率，从而有可能制成高功能化的材料而在三阶光学非线性中得到应用(Meyer 等，1991)。

表 12-2 一些紫罗烯的化学结构和光学性质

No.[a]	紫罗烯	R_1[b]	R_2[b]	R_3[b]	R_4[b]	X[b]	n_D	ν_D
I	Io—Do.10—Me—$ZnBr_4$	CH_2—CH=CH—CH_2	$(CH_2)_{10}$	CH_3	CH_3	$ZnBr_4$	1.5911	65.0
II	Io—Do.Pip—Me—$CdBr_4$	CH_2—CH=CH—CH_2	cyclo-NC_5H_9—$(CH_2)_3$—cyclo-C_5H_9N	CH_3	c	$CdBr_4$	1.6018	59.7
III	Io—Do.Pip—Me—BPh_4	CH_2—CH=CH—CH_2	cyclo-NC_5H_9—$(CH_2)_3$—cyclo-C_5H_9N	CH_3	c	BPh_4	1.6142	41.0
IV	Io—6.10—Me—$CdBr_4$	$(CH_2)_6$	$(CH_2)_{10}$	CH_3	CH_3	$CdBr_4$	1.5858	37.6
V	Io—6.10—Me—CdI_2Br_2	$(CH_2)_6$	$(CH_2)_{10}$	CH_3	CH_3	CdI_2Br_2	1.6250	24.6
VI	Io—6.Do—Et—HgI_4	CH_2—CH=CH—CH_2	$(CH_2)_6$	CH_2CH_3	CH_2CH_3	HgI_4	1.7245	13.2
VII	Io—6.10—Me—ZnI_2Br_2	$(CH_2)_6$	$(CH_2)_{10}$	CH_3	CH_3	ZnI_2Br_2	1.6260	31.6

a 序号与图 12-9 一致；b 见 12.3.2 节本文中列出的结构；c 因有环结构，故只有一个甲基。

12.3.3 磁光聚合物

• p.348 •

某些材料天然是光学活性的，可以使光的偏振改变：光波以不同的速度右-和左-圆偏振传播(参见图 12-2)。在那些分子单元具有固有螺线特性的介质(石英，硒，碲以及许多有机/聚合物材料)中就可发现这种性质。我们把对右-和左-圆偏振光有不同吸收系数的材料称之为它具有圆二色性。

与此相关的一个效应是法拉第效应，它描述了光在通过一个置于静电场中的材料后其偏振的旋转。法拉第旋转角 ξ 为

$$\xi = V \cdot B \cdot l \tag{12-64}$$

式中的 B 是在光传播方向上的磁感应，l 是样品的长度。V 是 Verdet 常数，它是材料的一个参数，当聚合物中含苯基时 V 值可较大[例如，聚苯乙烯的 $V \approx 0.1$ min/(Oe • cm)($\approx$ 7.5s/A)，Muto 和 Ito，(1992)]。在法拉第转子中，旋转方向是由磁场方向所控制的，因而

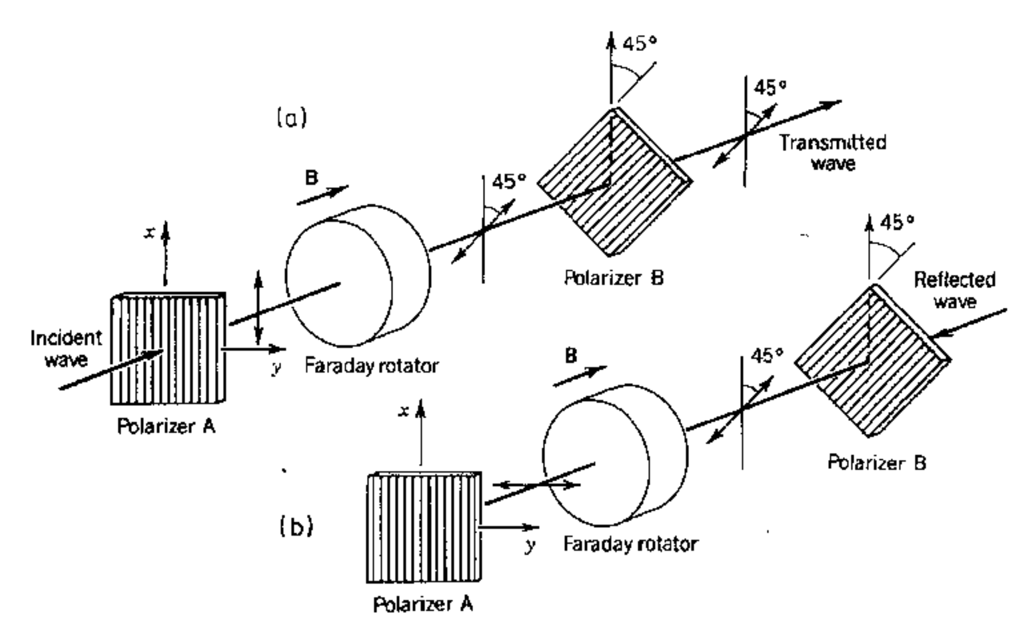


图 12-11　基于法拉第效应的光分离器，光在一个方向(a)透过，而在相反方向(b)被挡掉了(Saleh 和 Teich，1991)

它并不随着波的传播方向的反转而改变。这是根据这种效应设计的光分离器的基本原理，如图 12-11 所示。一个通过法拉第转子的线偏振波可经历一个 45°的偏振旋转，于是它就可通过另一个已调整到这个角度的偏振器 B；在反射后它可再次通过偏振器而在同一方向上被转子再转 45°；这时波的偏振与入射偏振器 A 正交了，因而光也就被挡掉了。Muto 和其合作者在 1991 年报道了用 $l=19$mm 的聚(α-甲基苯乙烯)棒在 4kOe($\approx 3.2\times10^5$A/m)磁场下使 $\lambda=488$nm 的光旋转了 45°。图 12-12 示出了它的透射特性。在激光束中插入分离器造成了约 5dB 的损耗，不过所得到的分离近于 15dB。可以预料，如果有低双折射的材料，那么器件的性能可望得到进一步的改进。

· p. 549 ·

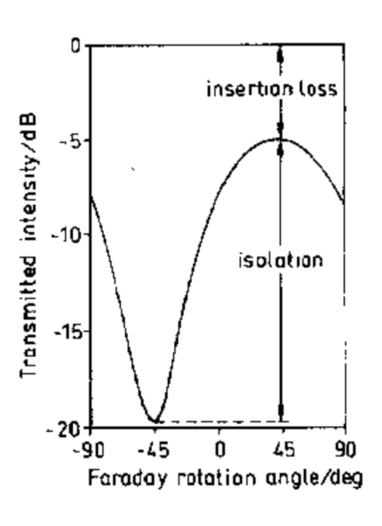


图 12-12　通过聚合物法拉第转子的透射光的强度与分析器(图 12-11 的偏振器 B)的角度之间的函数关系

12.4　特殊配置的聚合物

前面的讨论集中于聚合物的本体光学性质特别是为有选择的应用而作特殊剪裁的光学性质。本节我们将集中到以非常特殊配置制备的聚合物的光学性质上来，这些配置和制作反映了它们的光学性质之全貌。

12.4.1 超薄膜

· p.550 ·

从所有种类的表面改性(诸如、润滑、分离、粘结或任何其它可能的目的)的应用观点来看,超薄聚合物膜(最薄时只有一个单分子层厚)是特别有兴趣的,而且它向实验科学家们提出了一个特殊的挑战:必须发展出一系列具有足够灵敏度的新方法以能从光学上表征厚度只有几纳米的涂层。下面将小结一下近年来为此目的而发展起来的一些技术,主要集中于几种特殊类型的单层:在水-空气界面上制备的 Langmuir 膜;由在固体基片上多次沉积单层而制备的 Langmuir-Blodgett-Kuhn 多层组装膜;通过从溶液到固体支撑物上的控制吸附而得到的自组装单层膜。

12.4.1.1 Langmuir 单层膜

所有的表面活性分子,比如肥皂、类脂类化合物等,可在水-空气的界面上制成单层膜。当把溶于挥发性溶剂中的分子加在表面上时,在水的表面自由能减少的驱动下,这些分子可散布开来(图 12-13)。Langmuir 最先于本世纪 40 年代观察了这些单层的物理性质。在一个面积是已知的所谓的 Langmuir 槽(参见图 12-14)中充满了水,因而散布分子所占有的面积也就已知了(图 12-13)。在低的横向密度下这些分子的行为就像是准二维的气体。当移动刮板使分子占有的面积减少时,这种横向压缩无疑将导致出现一个可以用所谓的 Wilhelmy 天平(kuhn 等,1972)来测量出的横向压力 Π(每单位长度刮板的力 F)。

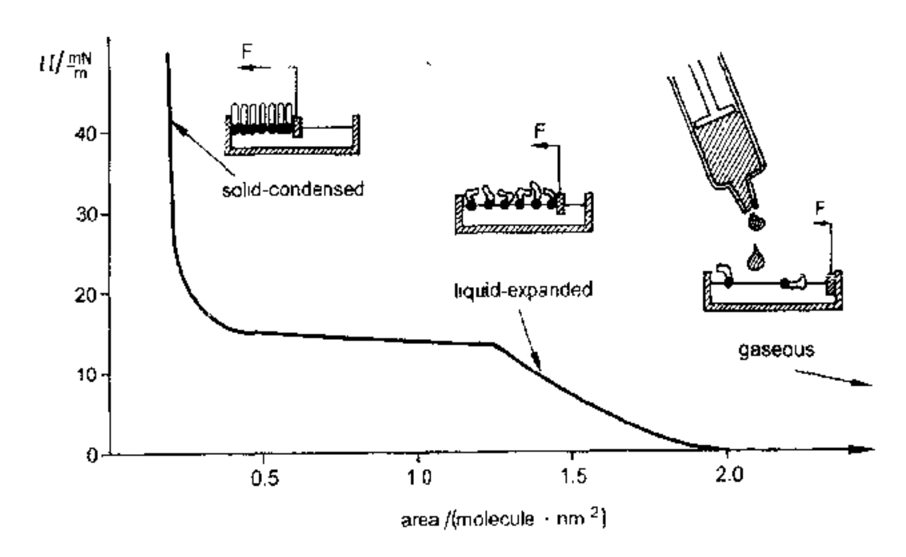


图 12-13 假设的两亲分子在水-空气界面上形成单分子层的压力-面积(Π-A)等温曲线,它显示了随着压缩而出现的一个由延展流体到凝聚固体的相变。图中的插图表示压缩单层在不同相态时的 Langmuir 槽横截面示意图

它是指自由水的表面张力 γ_0 与覆盖有其它分子的水的表面张力 γ 之差

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \tag{12-65}$$

由横向压力与每个分子的面积 A 作图(参见图 12-13)就可以得到 Π-A 等温曲线,它相当于实际气体的三维压力-体积(p-V)图。图中的任何压缩率变化表明了这种单层在给定温

度下的二维相行为的变化。图 12-13 中所给出的用于低分子质量两性分子的方法在近年来已经扩展到用于聚合物两性分子的表征上了。

· p. 551 ·

很清楚，为了观察这些高度有序聚合物膜的光学性质就必须要有极灵敏的技术。已经证实，椭圆光度法可用于水-空气界面的单层之表征。图 12-14 是用所谓补偿配置的装置示意图。激光通过偏振器和补偿器变成了椭圆偏振，当从水表面反射(为获得最大灵敏度，典型的条件是入射角接近于 Brewster 角)后，出来的线偏振光通过一个正交偏振的分析器，此时探测到的强度为最小(零位椭圆光度法)。补偿的偏振器和分析器的角度可转换成椭圆光度法描述 s-和 p-偏振光(即光的偏振面垂直(s)和平行(p)于入射平面)的反射率复数比例的两个角度 Δ 和 Ψ，

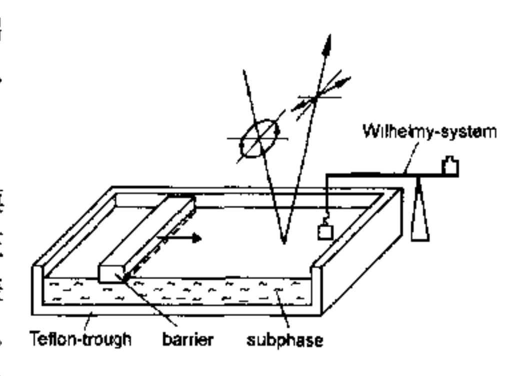


图 12-14 装在 Langmuir 槽上的椭圆光度法的装置

$$r_s/r_p = e^{i\Delta}\tan\Psi \qquad (12\text{-}66)$$

用椭圆光度法测量水表面的聚合物单层之困难在于 Ψ 的测量灵敏度很有限。图 12-15 是一个例子，图中画出了单层厚度增加后的 Δ 和 Ψ，这里的厚度是由所表明的折光指数计算得到的。椭圆光度法角度测量的实验精度约 0.005°，因此只有当单层厚度小于约 2nm 时才可以较可靠的测定 Δ。这也就意味着，即使在各向同性近似下也不可能单独的测定聚合物层的(几何)厚度及其折光指数。

图 12-15 Δ 和 Ψ 与空气-水界面上的单层的 n_1 和 d_1 之函数关系，数据是由 $\lambda=594$nm，$\theta=50.00°$，$n_0=1.333$ 计算来的。图中的不同曲线相当于所表明的不同折光指数 n_1。在 Brewster 角 $\theta=53°$ 以上时 Δ 增加表示单层更厚，而低于此角度时则正好相反

· p. 552 ·

尽管如此，即便是只记录了 Δ 与分子面积的函数关系(椭圆光度法的等温曲线)我们仍然可以获得有关聚合物单层的有益信息。图 12-16 是 L-谷氨酸-γ-甲酯和 L-谷氨酸-γ-十八烷基酯共聚物(PM-co-OLG)的例子。把压缩和解压缩过程中的 Π-A 等温曲线与椭圆光度法的 Δ-A 等温曲线比较，我们可以看到，当压缩率达到约每个重复单元 0.20nm^2 时出现第一个中断，这是由于总的膜厚单调增加导致分子间相互作用变化所造成的。另一方面，在每个重复单元的面积小于约 0.14nm^2 后所看到的 Π-A 等温曲线的第二个中断后的平台是不与槽中任何处的单层之崩塌相关联的。确切的说，它只是反映了在刮板前的不稳定性。只有当由这种“雪耙犁”效应堆积起来的材料达到椭圆光度法测定的激光斑点尺寸大小

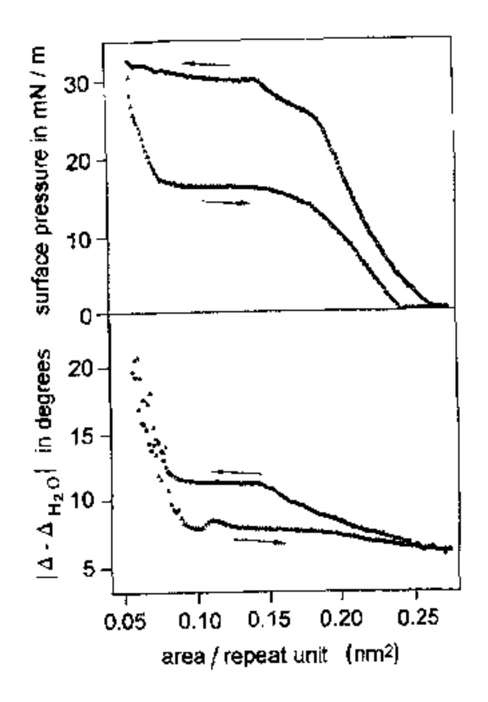


图 12-16 PM-co-OLG 在压缩和解压缩过程中的 Π-A 等温曲线图和同时测定的 $|\Delta - \Delta_{H_2O}|$ 等温线。测量条件是：温度 $T=20$℃，波长 $\lambda=633$nm，入射角 $\theta=54.07°$

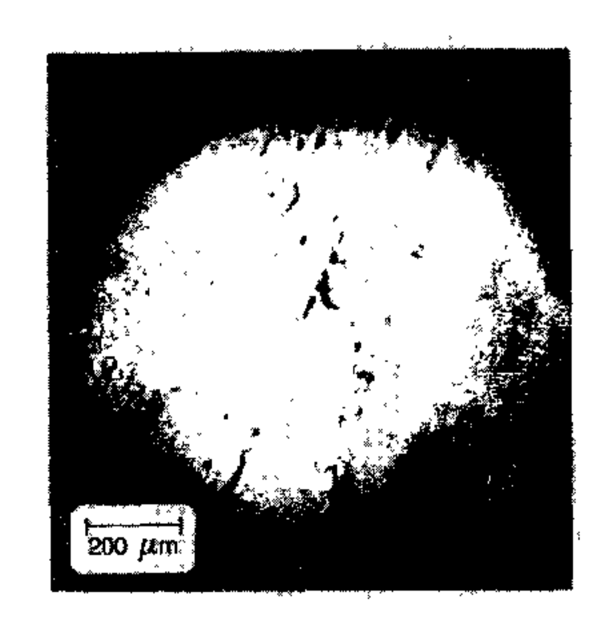
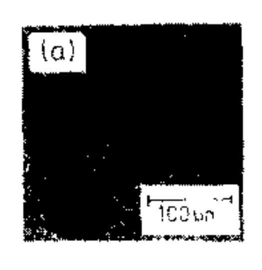


图 12-17 在水-空气界面的偶氮苯衍生物液晶 Langmuir 单层的 Brewster 角显微像

时 Δ 值才明显增加，表明了膜厚的增加。



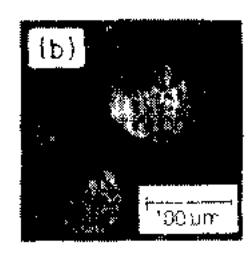


图 12-18 (a)空气-水界面的磷脂 DMPE 于 20℃ 压缩到共存区时的畴像，其中暗的部分相当于类微晶畴，而亮区是流体畴；(b)改变与流体相关的消光使反差反转

这些椭圆光度法的配置一般平均了约 $1mm^2$ 单层上的性质。在某些情况下，比如在共存畴的一级相变过程中就需要有更高横向分辨率的光学数据。最近已经引进了两种可以给出 μm^2 尺度光学性质的定性信息的微观技术。一是 Brewster 角显微镜(BAM)，它是以 p-偏振光在(纯水表面的)Brewster 角反射模式工作的(Hönig 和 Möbius，1991；Hénon 和 Meunier，1991)。覆盖了单层后，表面的暗像强度发生变化(图 12-17)。在此方法中我们可以分辨出在压缩过程中聚合物单层横向结构形成的详细情况，而此前只能通过加入合适的染料后用荧光光谱才能观测到。显然，不需要标记物是 BAM 的优点。

• p. 553 •

我们顺便还要提到，椭圆光度法装置也可很容易的转换为拍摄横向杂单层照片的显微镜。图 12-18 示出的是在流体和凝聚畴共存区域的磷脂单层照片。改变偏振器的设置我们就可以使反差发生反转并对其进行分析。像椭圆光度法一样，它给出了不同相的光学厚度信息，而且它的横向分辨率更高(Reiter 等，1992)。

12.4.1.2 Langmuir-Blodgett-Kuhn 多层组装膜

把一个适当的基片浸入和拉动上述在水-空气界面之高度有序的膜时就可以把这种单层转移到固体支撑物上,从而就可以得到厚度精确控制的多层组装膜,图 12-19 是这个过程的示意。这种多层膜是 K. Blodgett 在 1935 年首先报道的,由于它是通过分子剪裁来构筑超分子结构的极好工具(Roberts,1990),因此再次引起了全世界的光趣,Kuhn 在 70 年代初的工作是这方面的先驱。所以,这些体系也就被称作为 Langmuir-Blodgett-Kuhn (LBK)多层膜(也就是大家熟悉的 LB 膜——译者注)。

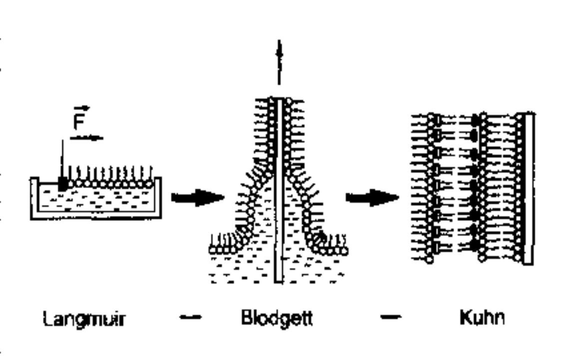


图 12-19 Langmuir-Blodgett-Kuhn 技术示意:在一选择的表面压下于水-空气界面制备的 Langmuir 单层在固体基片拉动过程中被转移到基片上。不同单层选用不同功能单元就可构筑超分子结构

近年来已经发展了对这些超薄涂层的光学性质进行定量估计的具有足够灵敏度的不同技术(Swalen,1986),其中之一是把消散波作为界面光的特高灵敏探针(Knoll,1991a,b)。

• p. 554 •

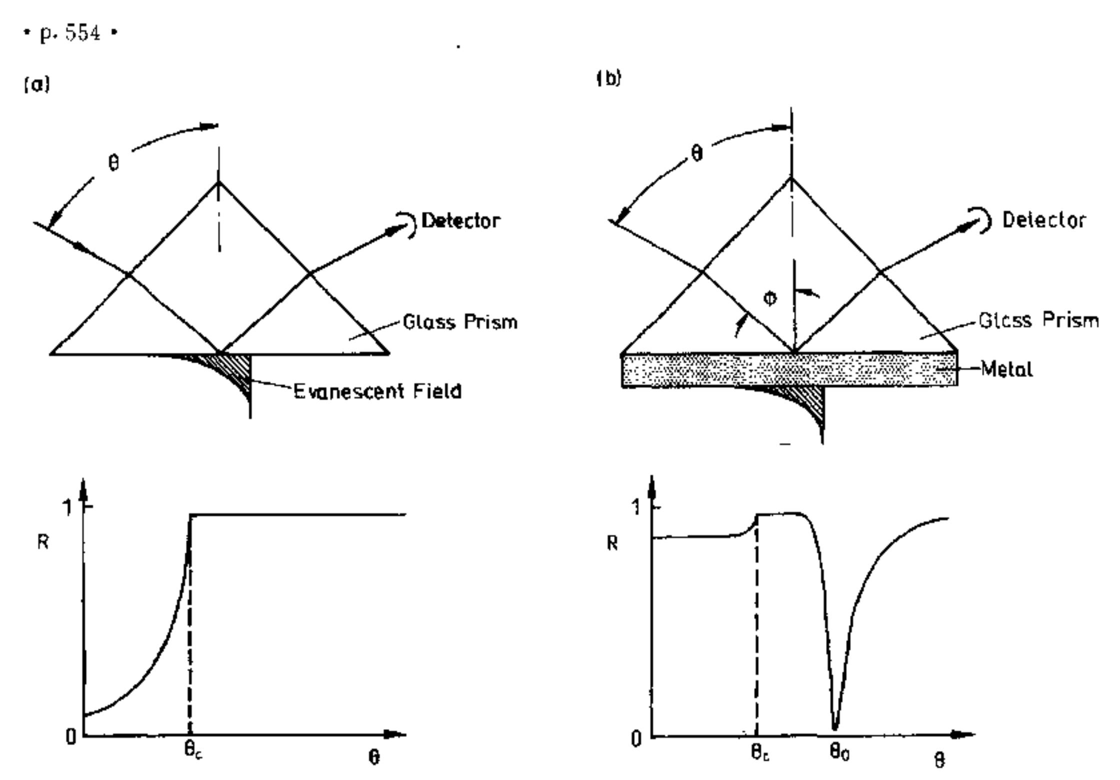


图 12-20 两种消散波光学:(a)上:平面波在棱镜底面的全内反射;下:由探测器记录下来的反射率 R 是入射角的函数,在全反射临界角 θ_c 处 R 增加到 1。(b)Kretschmann 几何配置的表面等离子激发(PSP)的衰减全反射(ATR)装置。上:在棱镜底面蒸有厚度为 $d\approx50$nm 的金属薄膜而作为由光场驱动的共振器;下:由在耦合角 θ_0 处反射曲线出现尖谷可以看出表面等离子波的共振激发

消散波存在的最简单情况是，平面电磁波在与一个折光指数为 n_2 的光学低稠介质($n_2<n_1$，如空气 $n_2=1$)接触的玻璃棱镜(折光指数为 n_1)底面上的全内反射，这是大家都熟悉的。图 12-20(a)的上面部分给出了这种情况的示意。如果记录下反射光的强度与入射角 θ 的函数关系，随着入射角接近于全反射的临界角 θ_c 其反射率 R 达到 1[图 12-20(a)的下部]。仔细考察直接与界面接触部分的电场分布表明，在 θ_c 以上时光强在空气中并没有突然降为零，而代之以的是一个沿平行于表面方向传播、正交于表面的振幅作指数衰减的谐波。由 1/e 衰减所定义的穿透深度 l 为

$$l=\frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1\sin\theta)^2-1}} \tag{12-67}$$

已经发现，它为光的波长量级。我们称这种波为消散波。

• p.555 •

另一个途径是引进表面等离子[等离子表面极化子或 PSP(Burstein 等，1974；Raether，1977)]，特别是称之为 Kretschmann 配置的实验装置(Kretschmann，1972，见图 12-20b，上部)。在蒸发于棱镜底面的金属薄膜(≈50nm)中近于自由的电子气起到振荡器的作用，这种振荡器可由与那个界面撞击的电磁波来驱动。因此，我们只需处理等离子振荡和光子之间，也就是"等离子表面极化子"的耦合态的共振激发(Raether，1988)。在衰减全反射[ATR，见图 12-20(b)的下部]扫描中可以清楚的看到这种共振现象。小于 θ_c 时由于金属膜起到一个透过率很低的反射镜的作用而使反射率很高。在大于 θ_c 时反射率曲线在 θ_0 出现较窄的谷表明了这种 PSP 波在金属-空气界面的共振激发。由光子和表面等离子之间的能量和动量匹配条件就可得出耦合角

$$k_{sp}^0=k_{ph}^0=n_1\frac{\omega}{c}\sin\phi_0 \tag{12-68}$$

式中的 k_{sp}^0 是 PSP 波矢的大小，k_{ph}^0 是光子波矢的平行分量，ω 是光子能量，c 是光速，而 ϕ_0 则是(内)耦合角[见图 12-20(b)]。

下面我们来讨论沿着界面传播的、到空气中的穿透深度为光波长量级的消散波。这种激发的共振特性使处于界面的电场增强十倍以上，这就是所获得的惊人灵敏度增强之来源，用 PSP 光工作的拉曼光谱就是一例(Ushioda 和 Sasaki，1983；Knobloch 等，1989)。

• p.556 •

由于我们处理的是服从于已知的 ω-k_{sp} 色散关系的一个明确定义的模式，每个能量为 $\hbar\omega_L$ 的光子就允许激发一个 PSP 模。图 12-21(a)画出了这种情况。图中的实线代表了在金属(比如，银)-空气界面的表面等离子(PSP^0)色散。能量为 ω_L 的水平线与色散曲线在 k_{sp}^0 相交而定义了耦合角 θ_0。图 12-21(b)给出了典型的实验装置示意。在棱镜的底面先蒸上一薄金属层，然后涂上比如 LBK 层以增加厚度，来自于激光的 p-偏振光子在棱镜的底面激发起 PSP。用光电二极管测定反射强度与入射角的函数关系。薄的介电涂层使色散曲线向更高动量移动

$$k_{sp}^1=k_{sp}^0+\Delta k_{sp} \tag{12-69}$$

按照方程(12-68)共振将移到更高的角度 θ_1。由此位移和 Fresnel 方程我们就可以计算出涂层的光学厚度(Gordon 和 Swalen，1977)，这点已在由聚谷氨酸酯单层制成的 LBK 多层组装膜实验中得到了证实。图 12-22(a)画出了转移双层的示意，它显示出了这些称之为

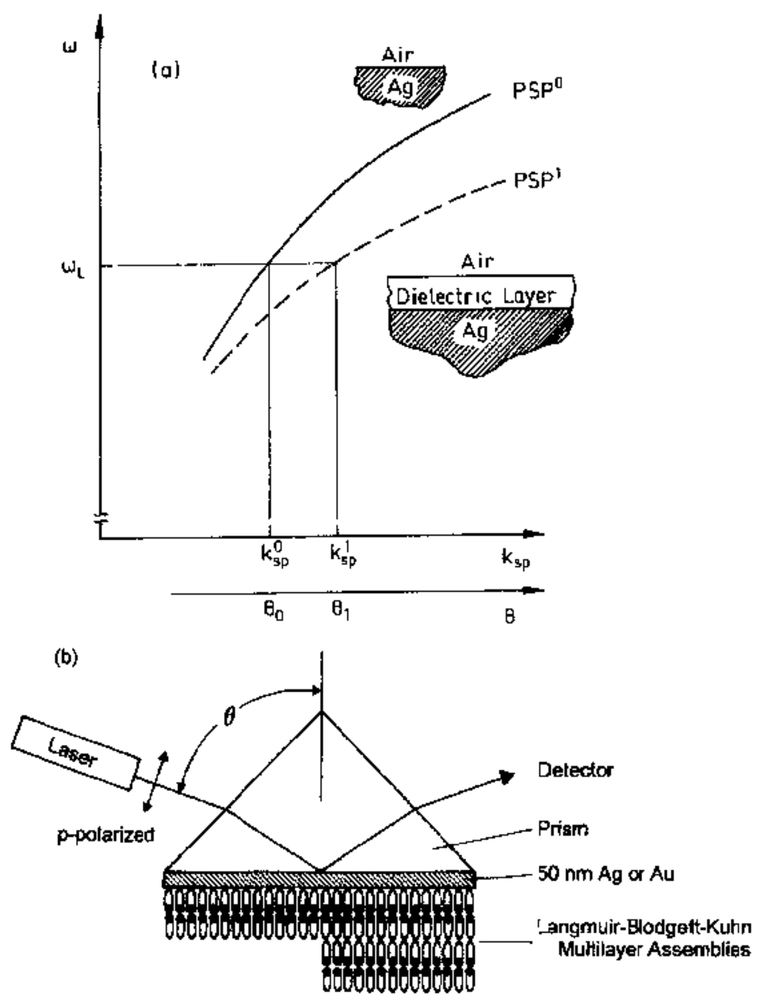


图 12-21 (a)在银-空气界面和在银-介电涂层-空气界面的等离子表面极化子的 ω 对 k_{sp} 的色散关系,前者为 PSP^0,用实线表示;后者 PSP^1 用虚线表示。激光的能量为 $\hbar\omega_L$,分别在由能量和动量匹配条件给出的角度 θ_0 和 θ_1(ω_L 的水平线与两个色散曲线的交点)耦合。(b)表面等离子光谱的实验装置示意图

“毛发状棒”的有长柔性烷基侧链的硬聚谷氨酸酯螺旋的准二维层状结构(Duda 等,1988)。

图 12-22(b)给出了裸金属和 2 层、4 层、6 层、10 层和 20 层聚谷氨酸酯所得到的 ATR 扫描结果(Hickel 等,1990),图中的符号是数据点,实线是由 Frensel 方程计算的结果。所有这些多层的制备可以用恒定的折光指数 $n_7=1.486$ 和恒定的每一单层厚度 $d_0=1.75\text{nm}$ 来描述。

• p. 557 •

图 12-23 也证明了这种技术对于极小折光指数变化的灵敏度。图 12-23(a)是一样品的 PSP 共振的角度扫描(●),所用的样品是由 LBK 技术制成的多层膜,其结构为 Ag/8 层聚谷氨酸酯/6 层液晶性聚丙烯酸偶氮苯衍生物酯(结构见图 12-23 的右上端)(Sawodny 等,1992),偶氮苯的存在使它具有光反应性。为了在偶氮苯生色团与基片的金属性电子接受态之间去耦就必须插入空间层。用 $\lambda=(360\pm30)\text{nm}$ 的紫外光照射样品,样品中的生色

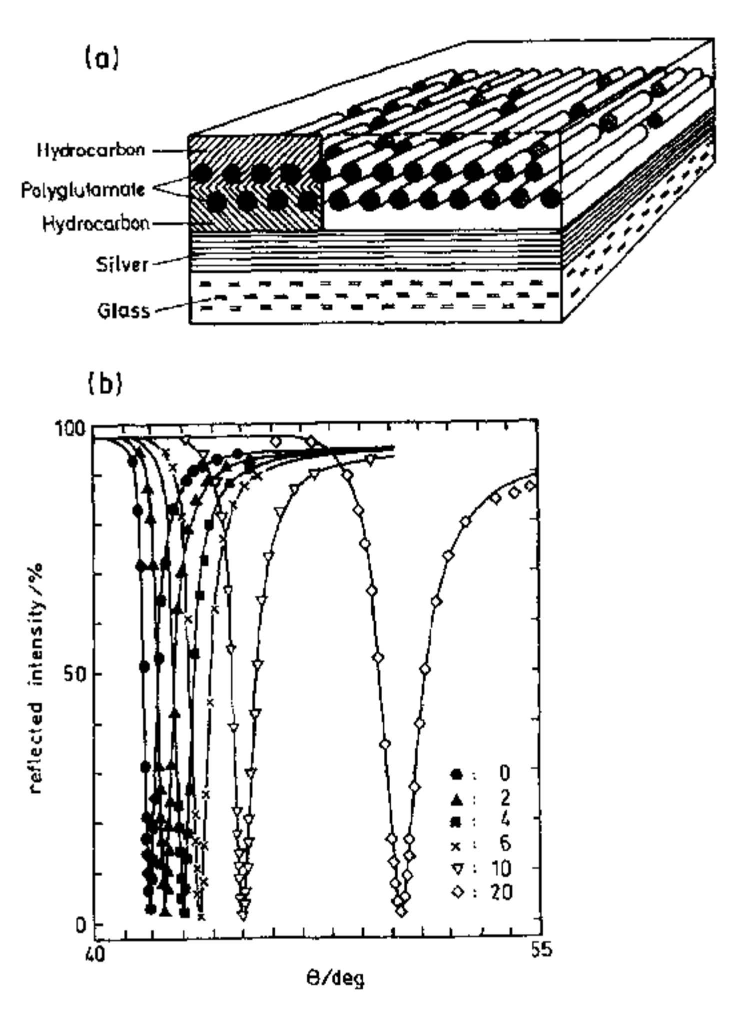


图 12-22 (a)在玻璃棱镜上蒸发上一薄(50nm)层银，再由 Langmuir-Blodgett-Kuhn 技术转移上聚谷氨酸酯双层。图中的长取向棒是多肽的 α 螺旋，斜线的碳氢化合物表示无序烷基侧链。(b)不同构筑膜(在 633nm)的反射强度与(外)角 θ 的函数关系；●是表示裸银($\epsilon_{Ag}=-16.35+i0.6$，厚度 $s=50.8$nm)时的情况，▲，■，×，△和□分别是指上部有 2 层、4 层、6 层、10 层、20 层聚谷氨酸酯的情况。实线是 Fresnel 方程的计算结果

团就由在未见光时的全反式经过顺-反异构而变成了高顺式含量的新的光稳平衡态，结果是光学折光指数的各向异性改变了，而且正交于膜方向的折光指数减小了。它使表面等离子共振移到了更小的角度，从光学来讲 LBK 多层就更薄了[见图 12-23(a)中的△]。

• p. 558 •

如果在固定入射角[比方，图 12-23(a)为 $\theta=47.2°$]的条件下实时记录下其反射强度并对折光指数的变化进行动力学分析，那么我们就可以得到有关反应速度、平衡的改变、可逆性等的信息。图 12-23(b)示出了这种可逆性，这是很重要的。随着紫外光照 n_z 迅速减小，而在用波长 $\lambda=450\pm30$nm 的可见光照后因偶氮苯又异构为反式，结果使折光指数的这种减少可以得到部分恢复。这种循环可进行多次。提到下面这一点是很重要的：在这些数据给定的信噪比水平上，仅 15nm 厚的反应层中就可以监测到小至 $\Delta n_z=0.0001$ 的折光指数变化！

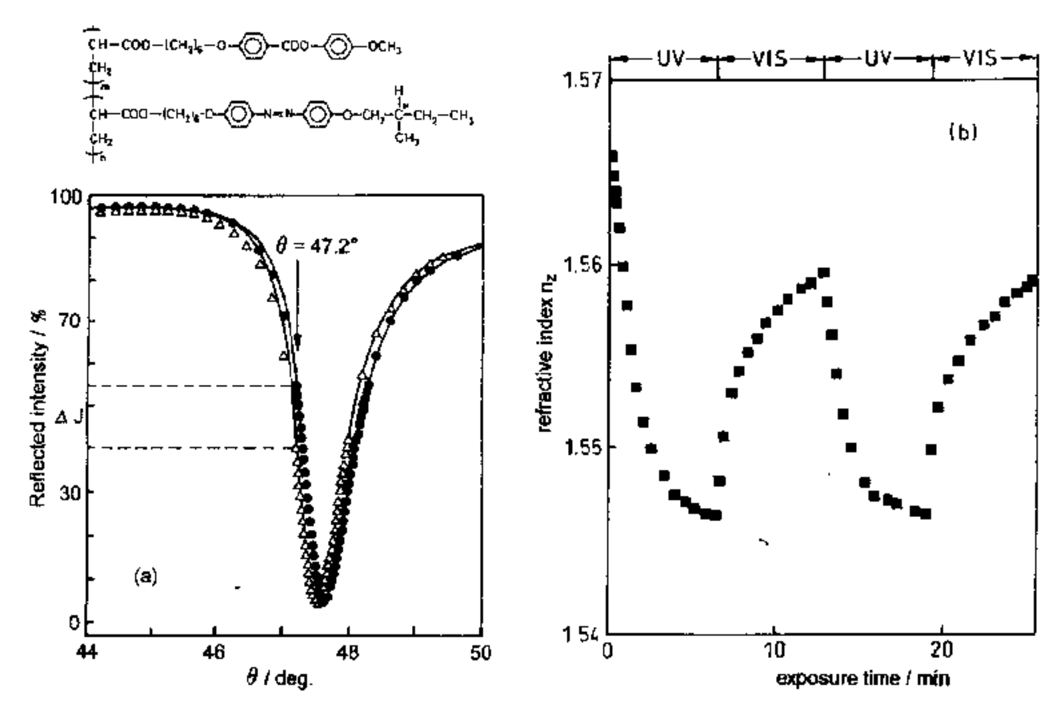


图 12-23 (a)Ag/8 层 PM-co-OLG/6 层光活性液晶聚合物(结构见图)组成的样品的反射强度与入射角的函数关系。●为未见光的样品(均取反式结构),△表示的是经波长为 360nm 的紫外光照射 10min 后的结果。图中的实线是由 Fresnel 拟合的计算结果。(b)由上述样品在固定入射角[θ=47.2°]下依次先用紫外光照 6min 后再用可见光照 6min 时测得的反射强度求出的折光指数变化

上面叙述的不同涂层厚度共振条件的角度移动也是非均匀薄膜的表面等离子显微术(SPM)中可以达到高反差的基本机理(Rothenhäusler 和 Knoll,1988)。这时,反射、散射和衍射的等离子光由一透镜作傅里叶反向变换而在实空间形成界面的像,在我们的实验中可在电视摄像机上观察这种界面的像(见图 12-24a)。只有那些共振的区域是暗的,而所有的其它的畴则随其与耦合条件的相对移动而或多或少都是亮的。如果激光在 θ_0 处耦合,裸金属表面是与 PSP 激发共振的,就几乎没有光的反射。然而,任何的覆盖区仍然是非共振的,把整个激光的强度都反射回去了。因此,在不同的区域显示了反射的最大反差。我们以前的工作中已经证实,不同区域的厚度小至零点几纳米的变化就足以产生成像所需的反差(Hickel 等,1989)。一般是用光斑尺寸为 1mm^2 的 He-Ne 激光束来照射的。这个显微技术的横向分辨率已优于 5μm(Hickel 和 Knoll,1990a)。

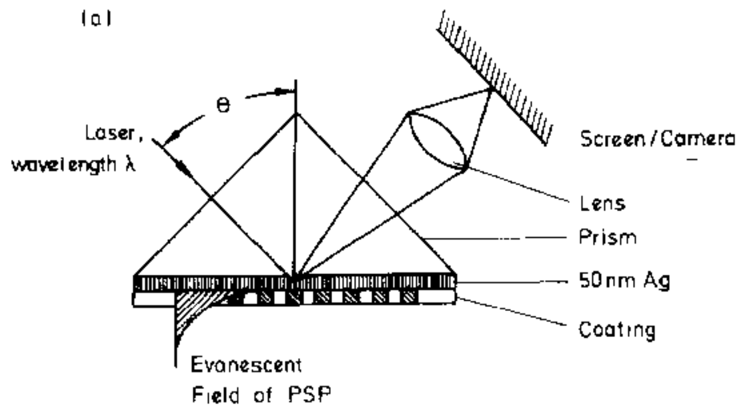
如果把(储存于磁带上)的 SPM 照片取作为入射角的函数,图像分析计算机就可对小至 5×5μm^2 区域的反射强度进行定量估算,所获得的信息像通常 ATR 扫描一样可作 Fresnel 拟合而得到光学厚度,不过这时是横向分辨的了。

现在以用紫外光子诱导的聚硅烷中 Si-Si 键断裂(导致被光照材料挥发)所造成的横向结构微小厚度变化的 SPM 为例子来说明(Sawodny 等,1991)。这类物质在曝光后不再需要额外的湿蚀刻来把照射图案转化成表面凸起的结构,可以作为自显影的光致抗蚀剂,因而引起了广泛的兴趣(Miller 和 Michl,1989)。

图 12-24(b)给出了旋涂在 Cr/Au 基片上的约 40nm 厚的聚甲基苯基硅烷样品的一系列不同入射角的 SPM 照片。样品在 10^{-3}MPa 氩气氛下通过电子显微镜的铜光栅照射 15min。曝光区率先共振—— 清晰的表明它们在光学上变薄了。如果我们把预先选择的区

域的平均灰度(由图像分析程序求出)作图,那么就可以对每幅局部区域的照片的强度直方图与入射角 θ 的函数关系进行定量分析。图 12-24(c)给出了曝光与未曝光区域的这个分析结果。假定所有区域折光指数相同,为 $n=1.635$,我们就可由 Fresnel 拟合得到两个相应厚度的数据 d_0 和 d_1。由所得到的消蚀引起共振曲线的位移仅 2nm,我们就可以估计这种定量显微技术的厚度分辨率是零点几个 nm。

• p. 559 •



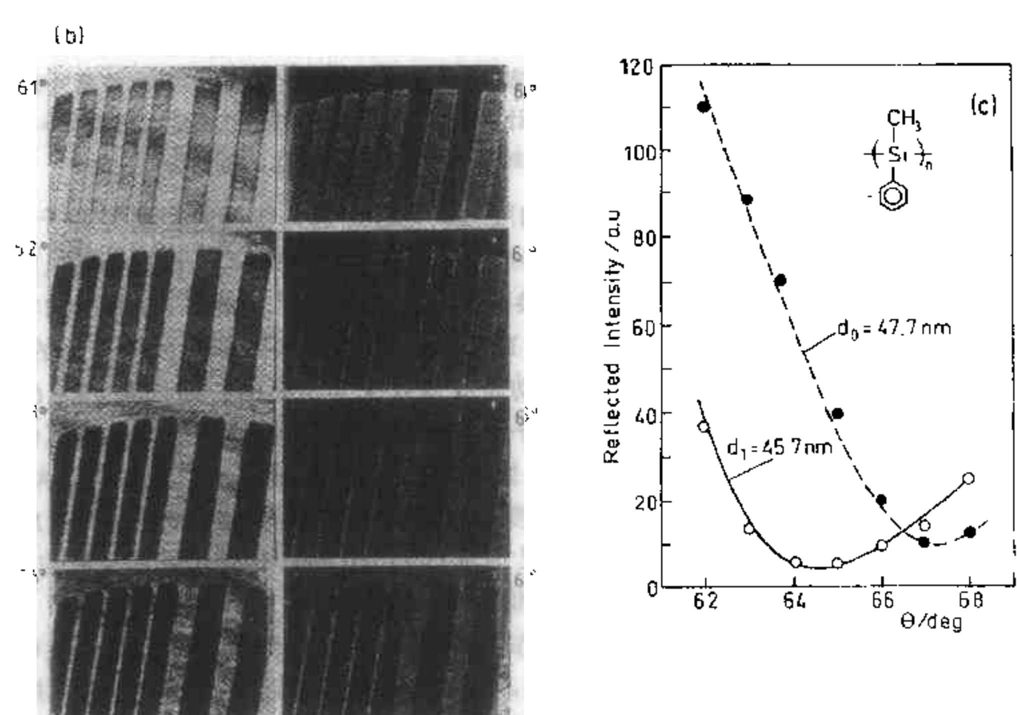


图 12-24 (a)Kretschmann 配置的 SPM 装置示意。散射的和非耦合的等离子光经透镜作傅里叶变换而在实空间给出一个界面像。(b)经在氩气气氛下通过电子显微镜光栅(这里是线光栅)辐照 15min 而部分消蚀的结构化聚硅烷在不同入射角下的一系列 SPM 照片。先把薄的区域调到 PSP 耦合共振;在 66°到 67°之间达到反差的反转,未曝光区域变得更暗。(c)平均灰度(反射强度的度量)值与相应的入射角函数关系的定量分析,取自(b)的照片中的两个不同区域(辐照过的用○表示;未曝光的用●表示)。实线和虚线分别是数据点○与●的 Fresnel 拟合。由相对位移就可算得消蚀厚度($\Delta d=2$nm)

• p. 560 •

12.4.1.3　在固体支撑物上的自组装单层和多层膜

转移的 Langmuir 单层膜之最吸引人的变种是由自组装过程制备的单分子膜，如图 12-25 所示。把合适的基片浸到含表面活性剂的溶液中，然后它们在固体-溶液的界面自组装成结构(位置和取向)可与 Langmuir 膜相比拟的绝对有序的单分子层。Sagiv 在 1980 年报道的在玻璃或石英基片上由两亲分子(如十八烷基三氯硅烷)与极性硅醇基之间的特殊相互作用所得到的膜是这方面的第一个例子。最近，主要的研究工作集中于由硫醇、二硫化物和硫化物基团与 Au 或 Ag 表面相互作用形成的自组装单层膜(SAM)的物理与化学研究方面。在长链硫醇[X—$(CH_2)_n$—SH，X 为官能团]的 ω-位置的化学操作可能性开辟了广泛进行人工剪裁表面功能化的新领域。这种表面性质的分子工程已广泛的涉及到润滑、牵制，(生物)传感、细胞-表面相互作用等许多方面。

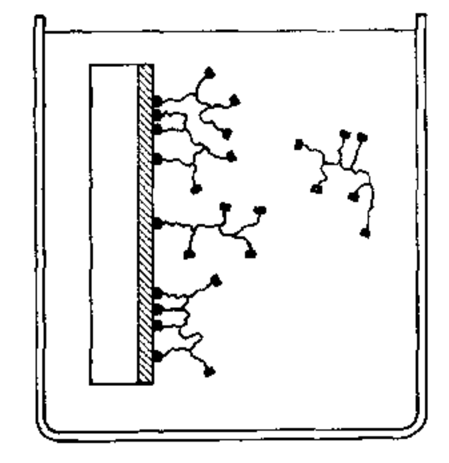


图 12-25　在固体基片上得到(聚合物)单层膜的自组装过程

图 12-26 是多功能聚合物 SAM 的一个例子。这个共聚物的结构式[图 12-26(a)]表明含二硫化物的“缝合”单元可与(稀有)金属表面形成稳定的共价结合(Spinke 等，1992)。另一个共单体中的长烷基链起到了“经典”两性分子的疏水尾巴的作用，而短醇基的引进则平衡了单层的极性与非极性部分。

PSP 光谱可对自组装单层膜进行非常灵敏的分析，图 12-26(b)是一个例证。由图可见，裸 Au 基片的共振角(●和实线)在涂上自组装单层膜后移到更大的角度(○)，角度移动值为 $\Delta\theta=0.5°$。由 Fresnel 拟合(虚线)可知单层的(光学)厚度为 $d=1.9$nm(假定折光指数为 $n=1.55$)。由此结果连同其它的测量，其结构样式可画成如图 12-26(c)所示的那样，即：有序的两亲分子单分子层通过聚合物缓冲层而与粗糙不规则的基片所耦合。把这个完整有序的单层从不完整的固体支撑物上取下来，不仅可以得到一个具有有趣粘弹性的聚合物涂层，据信也可构筑流动膜体系，而这正是一个与膜生物物理问题极其相关的领域。

• p. 561 •

我们还要顺便提到，由自组装技术来形成多层结构也已有报道(Maoz 等，1988；Tillmann 等，1989)：在形成了第一个单层后，对分子端基作适当处理(比如，把端双键氧化为羰基)，就可把 SAM 层转移到基片上而进行下一单层的自组装。现已证实，用此办法可制出多于 100 层的厚膜。

12.4.2　集成光学

• p. 562 •

自从 60 年代后期“集成光学”的概念问世以来，光通信、信号处理等领域的巨大进展促进了优化功能性质为目的的有机、聚合物材料分子设计和合成的研究与开发工作

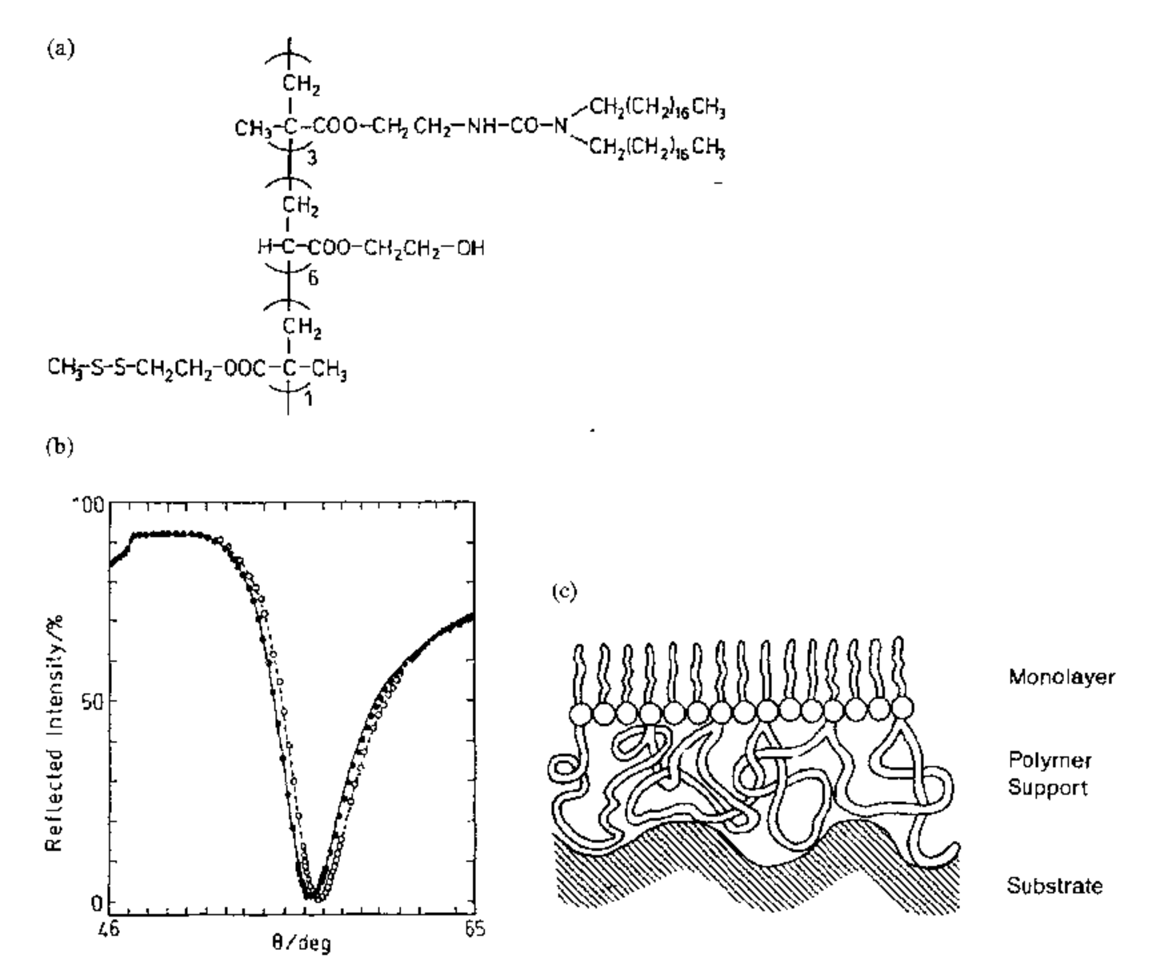


图 12-26 (a)形成有序自组装单层膜的含不同官能团之三聚物的结构式。(b)裸金属基片(●)和涂上三聚物自组装单层膜(o)的 PSP 响应。(c)粗糙基片上聚合物支撑的经自组装过程制得之单层膜的艺术化示意

(Stegeman 等,1987;Prasad 和 Williams,1991;Messier 等,1989)。它不仅与非线性光学性质[主要是它们的一阶和二阶超极化率,见 12.5 节(原文为二阶和三阶超极化率;这里我们改用已为近年的文献中多数采用而且更正确的术语:一阶和二阶超极化率——译者注)]有关,而且还与它们对光的线性响应有关。同样重要的是,它们还与材料的物化性质以及加工参数(如耐化学腐蚀、温度、光、老化、层离等)的稳定性、(与微电子器件制造而发展起来的技术相配的)制备难易程度、价格-性能比以及其它性质有关。

要在集成光学中应用,最苛刻的要求是它要制成可导光且损耗小的结构。图 12-27 画出了三种相应的基本配置(Lee,1986;Chang,1991)的示意:以空气为覆盖层、在固体基片上的所谓非对称平板式平面波导结构[图 12-27(a)];各种(条状,嵌条状,埋条状)沟道型波导[图 12-27(b)];高折光指数核和低折光指数包层的光纤[图 12-27(c)]。其中,沟道型波导一般是先制成平面波导,然后再对样品进行构筑和蚀刻而制成的。这些波导结构不仅在有关作为不同的集成光学线路(IOC)组件之间无源互连元件的文献中提到,而且在诸如方向耦合器,相位和幅度调制器以及二极管激光的二次谐波产生之类有源 IOC 组件的不同设计概念文章中也有讨论(Stegeman 和 Stolen,1989)。

在本节中，我们首先在麦克斯韦理论框架下非常概略的叙述一下有关在一定几何形状中导光现象的基本理论。我们把讨论局限于平面波导结构，当然也涉及一些直观推断到更复杂设计的一般概念。在对平面电磁波（比如，激光光子）耦合到这些结构的不同图式作了简短的陈述后，我们将给出一些用某些新型的、经剪裁而可具有满足未来器件应用要求的光学性质的聚合物材料制作波导的例子。

12.4.2.1　平面波导结构

在非对称平板波导中的导光

• p. 563 •

考虑图 12-28 示意的非对称平板式配置。薄波导层（折光指数为 n_2，厚度为 d 的膜）夹在基片（n_3）和覆盖层（如空气 $n_1=1$）当中，为了获得在每个界面的全反射，波导材料必须满足条件 $n_1<n_2$ 和 $n_3<n_2$。光以射线光学方式（Hunsperger，1984，这里将不考虑）锯齿状通过平面波导（图 12-28 所示意的情况）。注意，消散波的延展将引起 Goos-Hänchen 位移（Goos 和 Hanchen，1947）。对于图 12-28 所画出的三层体系我们可以根据麦克斯韦理论直接写出每

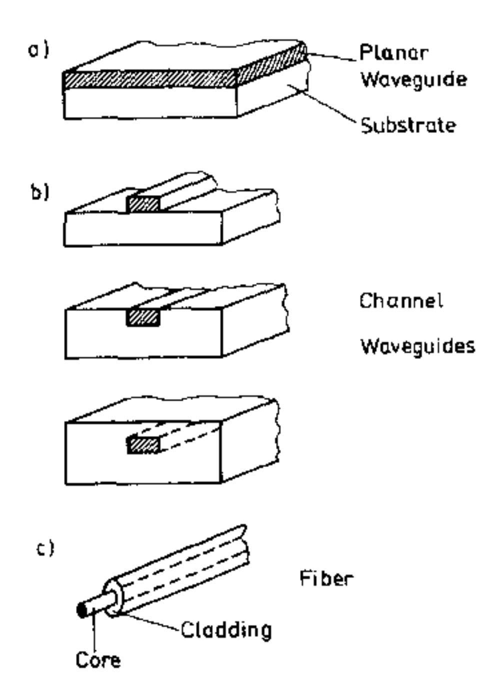


图 12-27　基本波导结构(a)在基片上的平面波导（虚线部分）；(b)沟道型波导：由上至下分别为条状，嵌条状和埋条状；(c)有核和低折光指数包层的光纤

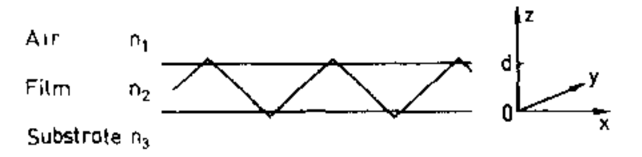


图 12-28　平面波导几何，基片的折光指数为 n_3，膜的厚度为 d 和折光指数为 n_2，覆盖层（这里为空气）的折光指数为 n_1。图中也给出了推导模式方程的坐标系。由于这只是一个示意图，故仅提及导波光的射线光学描述

一层介质的光场（这里略去了时间依赖性，且光沿 x 方向传播的）：

$$E_{1y}=A_1 e^{-k_{1z}(z-d)} \quad z\geq d \tag{12-70}$$

$$E_{2y}=A_2\cos(k_{2z}z+\phi) \quad 0\leq z\leq d \tag{12-71}$$

$$E_{3y}=A_3 e^{k_{3z}z} \quad z\leq 0 \tag{12-72}$$

当在每个界面处电场和磁场都匹配时我们就得到在 $z=0$ 处有

$$A_3=A_2\cos\phi \tag{12-73}$$

和

$$k_{3z}A_3=k_{2z}A_2\sin\phi \tag{12-74}$$

因此，当 $\beta_{23}=k_{3z}/k_{2z}$ 时

$$\phi=\tan^{-1}\beta_{23} \tag{12-75}$$

和

$$A_2 = A_3\sqrt{1+\beta_{23}^2} \tag{12-76}$$

在 $z=d$ 处我们发现

$$A_1 = A_2\cos(k_{2z}d+\phi) \tag{12-77}$$

和

$$-k_{1z}A_1 = -k_{2z}A_2\sin(k_{2z}d+\phi) \tag{12-78}$$

于是，当 $\beta_{21}=k_{1z}/k_{2z}$时

$$\phi = -k_{2z}d+\tan^{-1}\beta_{21} \tag{12-79}$$

和

$$A_2 = A_1\sqrt{1+\beta_{21}{}^2} \tag{12-80}$$

方程(12-75)和(12-79)中的位相因子 ϕ 在加上若干 π 的范围内仍必须是同样的。因而我们就可以得到这里所考虑的非吸收情况下的 m 阶波导模式的本征方程(Tien，1969)：

$$k_{2z}d = \tan^{-1}\beta_{21}+\tan^{-1}\beta_{23}+m\pi \tag{12-81}$$

这是一个大家已很熟悉的方程。对一组给定的材料，因而也就是一组固定折光指数的组合(它决定了固定频率的 $\tan^{-1}\beta_{21}$ 和 $\tan^{-1}\beta_{23}$)来说，本征模式的数目仅取决于波导层的厚度。

• p. 564 •

对麦克斯韦方程的详细分析我们就可以得到每个本征模式的光场分布(Tamir，1979)。图 12-29 示出了最初三个模式的光场分布，这三个模式的电场是沿着 y 轴与膜平行方向的，它们是用下面三个折光指数算出来的：基片 $n_3=1.46$，波导膜 $n_l=1.55$，覆盖层(空气)$n_1=1$。注意，光场随着消散波而扩展到覆盖层和基片中，在那里它们以离界面距离的函数作指数衰减，对现在这种非对称平板式结构则是以非对称方式指数衰减的。

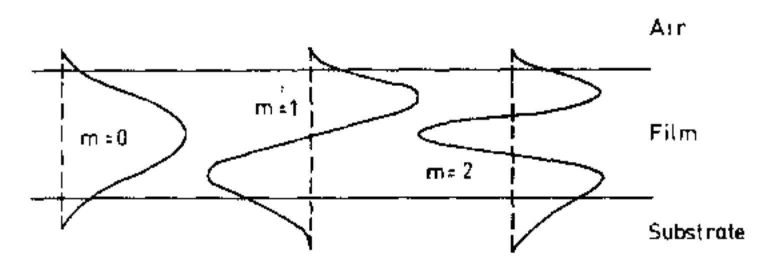


图 12-29　基片/膜/空气配置的平面波导结构中最初三个 s-偏振模式($m=0,1,2$)的光场分布。与覆盖层(空气 $n_1=1$)相比，基片的折光指数($n_3=1.46$)更高的理由是可有更强的消散波场穿透到基片材料中去

波导中的光耦合

图 12-30 画出了把光耦合到波导中去的三个最重要技术，其中的光栅[图 12-30(a)]和棱镜[图 12-30(b)]耦合法是平面波导使用的普通方法。只有在波矢匹配的条件下才可以达到有效的耦合。对光栅耦合来说，这就要求光子平行于表面的波矢分量在加上或减去

光栅矢量 $G=2\pi/\Lambda$（Λ 是光栅的槽空间）的倍数后与波导传播矢量

$$k_{X,m}=k_0n_1\sin\theta\pm mG \qquad (12\text{-}82)$$

相匹配。在棱镜耦合中则要求光子波矢量在棱镜底面的投影必须与导波矢量相等

$$k_{X,m}=k_0n_p\sin\theta \qquad (12\text{-}83)$$

这里的 n_p 是棱镜的折光指数，它必须比波导材料的折光指数高。

端射式（如从显微镜的物镜到沟道波导）耦合要求入射场与导波的空间分布相匹配［图 12-30(c)］。

对一个给定（如有固定厚度的平面结构）的波导，当由光栅或棱镜激发［见方程（12-82）和（12-83）］后其模式数和它们的角度位置取决于所使用的波长和不同层的折光指数。利用这点就可测定一个未知的波导材料薄膜的相应材料参数，这在下面再谈。

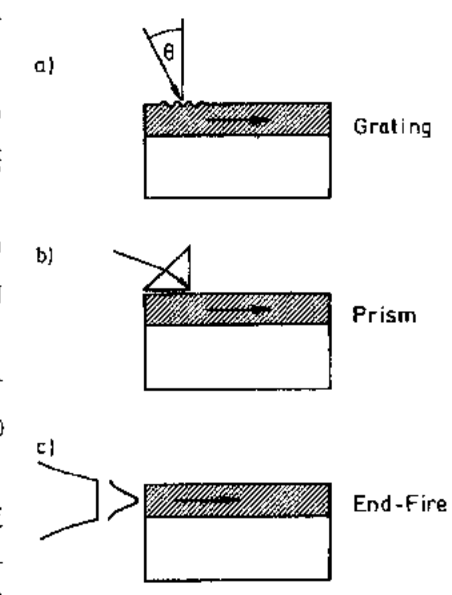


图 12-30　三种基本的耦合几何：(a)光栅耦合；(b)棱镜耦合。这两个方法都要求调整入射角 θ。(c)比如用显微镜的物镜的端射式耦合

· p. 565 ·

新型聚合物材料平面波导

在下面给出的例子中采用的是图 12-31 所示的改进棱镜耦合技术。在棱镜和波导层之间 50nm 厚金属（Au 或 Ag）层的帮助下使两者耦合，用 p-偏振光激发而发射出波导模式。在这种几何配置下，$m=0$ 是表面模：表面等离子。它的光学强度峰值在金属-波导表面，而且完全在膜（波导膜的典型厚度约 1μm 或稍厚）内衰减，其偏振主要是平行于膜正交方向的。因此，它的角度位置只依赖于 n_z 而与波导厚度无关。其它的波导模式可任由 s-或 p-偏振光来激发，而且一般既依赖于三个折光指数 n_x，n_y，n_z 又依赖于膜厚［参见方程（12-81）］。图 12-31(b)示出了在一固体聚电解质（结构式见图上方）旋涂膜中由 $\lambda=633$nm 的 p-偏振光激发的一系列波导模式。这些不同的模式是用反射来测定的。在高角度侧（$\theta\approx73°$）出现的反射强度广泛下降是表面等离子。图中的点是数据点，实线（为清楚起见已稍作移动）是 Fresnel 理论计算拟合曲线（Wolter，1956）。由此我们就可以得到波导的膜厚为 $d=1.85\mu$m，折光指数为 $n=1.63$。由所记录的反射率与 s-偏振光入射角的函数还可发现，为表征整个波导模式用各向同性折光指数近似已经是足够的了。

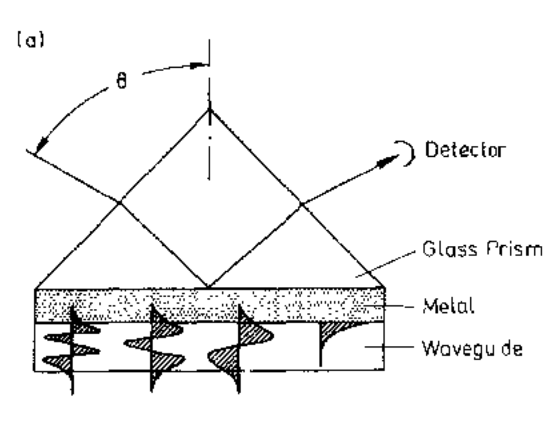
· p. 566 ·

把角度反射率实验数据与理论曲线作较仔细比较，我们还是可以发现两者有一些明显的差别。首先，实验模式要比由理想平板几何算出来的波导模式稍稍宽一些，这表明了旋涂膜的厚度与横向折光指数不均匀。此外，并不是不同模式的所有计算角度位置都与实验值相一致。对给定了的不同模式之不同场强分布（参见图 12-29 和 12-31），这种差异指出了波导内垂直方向上折光指数的变化。在 IOC 结构中，无论在平面内还是平面的法向上这种与理想状态的偏离都是需要避免的，因为这些不均匀将明显的限制器件的光学性能。

光波导显微术(OWM)

• p. 567 •

平面波导结构,比如旋涂膜,其质量的光学表征方法之一是最近引进的、类似于表面等离子显微术而发展起来的光波导显微术(OWM,Hickel 和 Knoll,1990b)。这两种技术都用束缚光波替代所用的正交光子来照射样品。OWM 的基本原理如图 12-32(a)所示。激光以入射角 θ 与波导耦合。膜的非理想平面结构导致共振条件的角度增宽。现在,这些实验中使用的特殊棱镜耦合配置保证了导模的传输长度不超过约 $10\mu m$,因为导光强度总是通过金属薄层与棱镜耦合出来。这些由反射,散射和耦合出来的光为一简单的透镜作傅里叶反向变换而在屏幕(或我们用的 CCD 电视摄像机)上形成一个像,就像上面的表面等离子显微术中讨论过的一样。结果便成了用以导波光本身作为光源的显微镜使样品成像。图 12-32(b)是用 p-偏振光($\lambda=633$nm)在不同角度入射所拍摄的一系列 OWM 照片。实验用的样品是紫罗烯聚合物旋涂膜(图 12-31b)。照片的暗区相当于与波导模式耦合的局部共振。随着改变入射角,不同的区域变成共振了,这相当于在此局部满足了本征方程[见方程(12-81)]。由在这个实验配置中模式的传输长度的减少量就可以对这种共振图案进行仔细的局部分析。



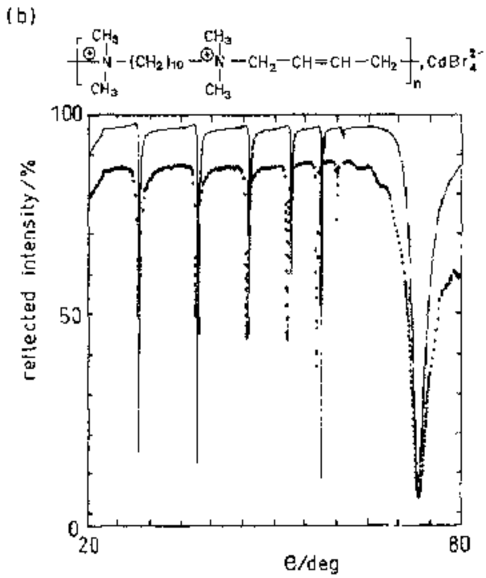


图 12-31 (a)使表面等离子以及波导模式耦合到平面膜结构的衰减全反射装置。耦合是通过在棱镜底面的薄金属层来实现的。(b)在底面涂覆有 Ag ($s=50$nm)的高折光指数棱镜(SF57)[参见(a)]上旋涂的固体聚电解质(结构见图的上方)薄膜的反射强度与入射角的函数关系。图中的点是数据点,实线是理论拟合曲线。实验采用的是 p-偏振 He-Ne($\lambda=633$nm)激光激发

如果这个薄膜材料的折光指数已知时,就可由共振的角度位置经 Fresnel 计算而求出相应局部的厚度。对每幅不同入射角下拍摄的照片经简单的图像分析计算处理就可构成由最低强度线所画出的平板波导厚度变化拓扑图。图 12-32(c)是我们的紫罗烯样品的这种图。事实上,我们处理厚度变化而不是折光指数变化已由 s-偏振光的同样分析所验证,两者得到了基本相同的厚度数据(s-偏振的实验结果这里没有给出)。非常显然,这样的膜是不能满足器件应用要求的。不过,这个例子证明了这些实验技术对于测试聚合物的光学性质和加工步骤来说还是可以使用的。

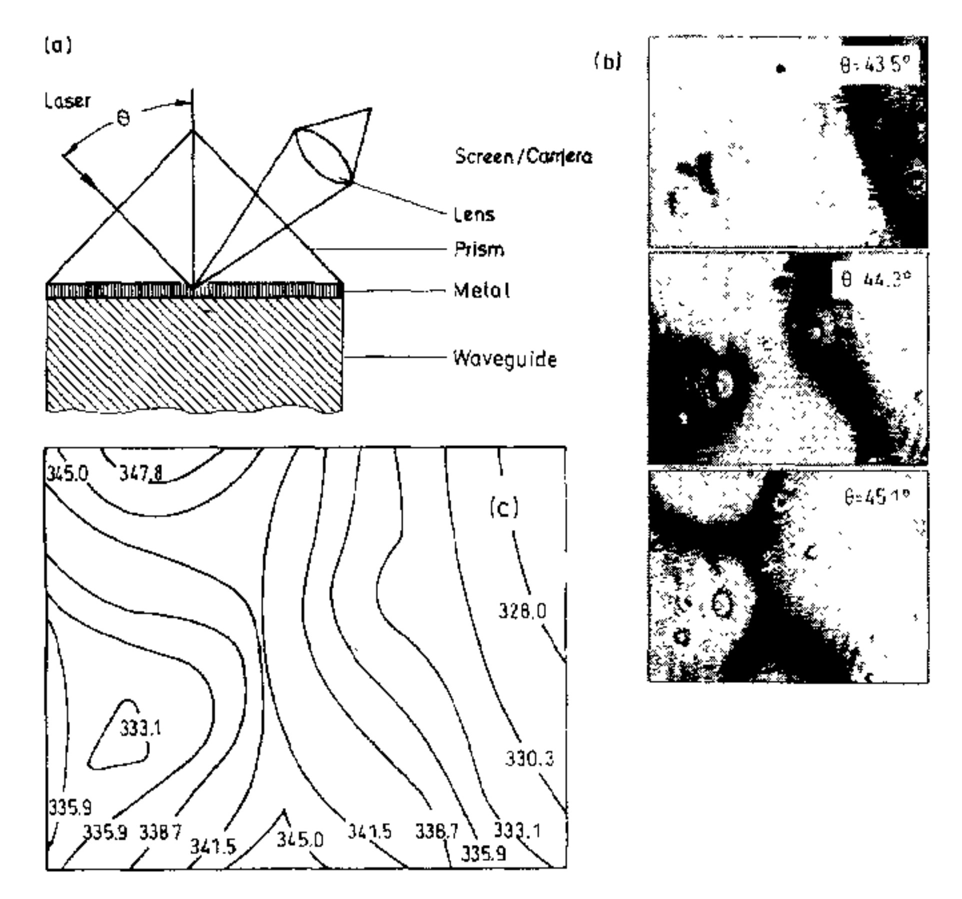


图 12-32 (a)拍摄平面波导结构的局部共振显微照片的实验配置示意。激光以入射角 θ 与波导耦合。散射与耦合出来的光经透镜作傅里叶反向变换而在电视摄像机上形成波导的像。(b)旋涂在底面涂 Ag 的棱镜上的固体聚电解质平面膜的系列光波导显微照片。在所标明的不同入射角的像的暗区图案之变化示出了局部共振的变化。每张照片表示了 570μm×420μm 的波导。(c)由 OWM 观察的"平面"波导结构的拓扑图。图中的线是从如图(b)的照片用简单的图像分析方法得到的,它们表示波导局部共振。所给出的数字是由 Fresnel 计算得到的以纳米为单位的波导相应局部的厚度

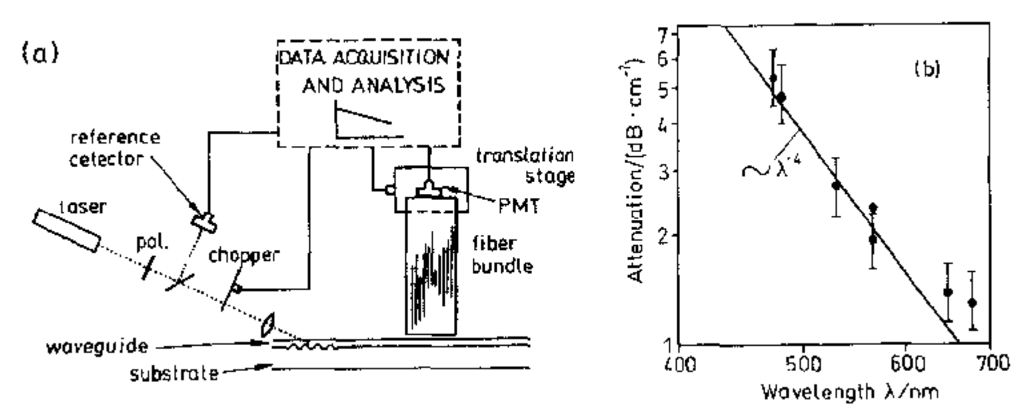


图 12-33 (a)用于测定波导结构中模式损耗的装置示意图。通过光栅或棱镜方式把激光耦合到波导中去,光纤束记录下杂散光的局部水平,它就是沿着导波条纹的场强之度量。(b)由固体聚电解质旋涂制成的平面波导结构的 s-偏振($m=0$)模式在不同波长的损耗(以 dB/cm 为单位的衰减)数据。直线是按 λ^{-4} 幂关系的计算结果[图中的数据录自 Mathy 等(1991)]

波导损耗的测量

波导是设计用来作光的长距离传输的，这就首先要求不存在任何的吸收损耗，不管它是由分子的、电子的或振子的跃迁造成的，还是由在诸如作为电极的金属材料中的耗散所造成的。任何散射损耗的控制也是同样重要的，因为这些散射损耗将造成导波模式阻尼的增强。这种控制不仅包括使光密度的本体(体积)涨落达到最小，而且还要控制比如由加工所造成的界面粗糙引起的散射过程。

根据这些考虑，表征波导结构的方法之一是直接测量导波光的损耗。图 12-33(a)是设计用来进行平面结构损耗测定的装置示意图。用光栅或棱镜把激光耦合到波导中，由一相干光纤束来传送从平面结构中的导波条纹散射开来的光，这光就是局部模式强度的度量。用一个有狭缝光阑的光电倍增管以高空间分辨率来读取此散射强度，从而可对(指数)衰减的光场作定量分析，数据的采集和分析系统给出了一般以 dB/cm 表示的损耗值(1dB 相当于强度衰减到 79%)。

• p.568 •

图 12-33b 给出了用棱镜耦合法在空气中测得的旋涂在低折光指数玻璃上的固体聚电解质薄膜之结果，取自 Mathy 等(1991)报道的数据点是用不同的激光线测定的，并被画成相应波长的函数。有两点值得指出：(i)对大多数所观察的波长范围，数据似乎符合 λ^{-4}幂关系[图 12-33(b)中的直线]，这意味着 Rayleigh 散射是主要的机制。(ii)当波长 $\lambda \geq$ 650nm，损耗在 1dB/cm 的范围或更低，对这些材料而言这似乎是可能的，因而在技术上来讲就是很有意义的了。

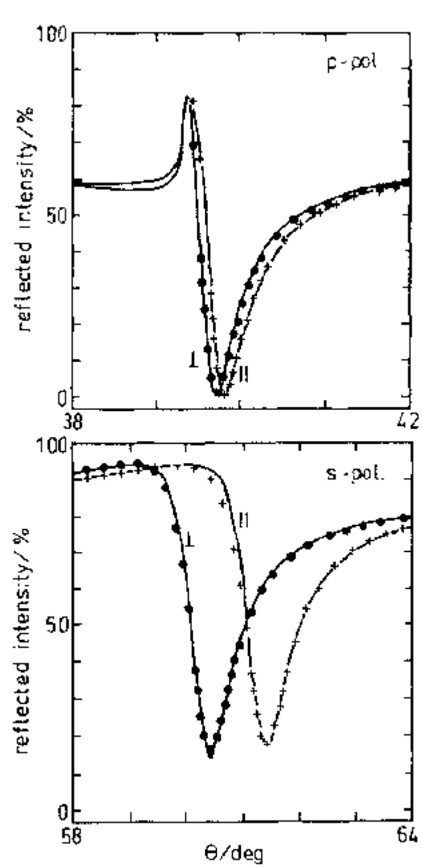


图 12-34 150 层聚谷氨酸酯(PM-co-OLG)多层组装膜的 p-偏振(上)和 s 偏振(下)波导模式。●是垂直于浸渍方向(对于其毛发状棒更合适的轴)传输的模式，×是与棒平行传输的模式。实线是 Fresnel 计算结果，表明了相应折光指数的面内各向异性

用 Langmuir-Blodgett-Kuhn 技术制备波导膜的超分子设计

最后我们将概略的讨论一下在分子水平上最大限度控制平面波导结构的可能性。原则上讲，用 LBK 法是可以做到这一点的。这里所用的可携导波模式的多层组装膜是由多次浸渍和拉动基片而把在水-空气界面所制备的单分子层一层一层转移上去的(Swalen 等，1978)。由于每一单层的可能分子结构几乎是无限的，因而可以通过剪裁而把官能团引进到这些体系中去。纵使它的繁杂的制作过程难于使它用于大规模的生产线，这些 LBK 膜作为分子结构概念、功能化单元(非线性生色团等)、超分子组装以及器件概念的发展与试验来讲仍然是极其有帮助的。

• p. 569 •

图 12-34 是用前面提到过的聚谷氨酸酯由 LBK 技术制作的简单无源平面波导结构的例子。由图可以证实，即使多层(150 层)组装膜很厚，它仍有很好的光学质量，可以导不同偏振的模式：上图为 p-偏振光，下图是 s-偏振光的数据。●和×分别是导波模式沿着垂直和平行于浸渍方向传输而测得的实验数据。实线是 Fresnel 拟合线，表明这些结构作为平板平面波导与理论描述相符极好。定量分析得到其面内光学各向异性仅 $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel} = 0.01$，证明了耦合条件对折光指数的细微变化之灵敏性。

12.4.2.2 沟道型波导

在二维波导结构[像图 12-27(b)所示的沟道型波导那样，光限制于二维结构中]的导光理论描述中并没有引进新的内容，只是要求要有更复杂的数值技术来计算确实的色散关系，由此得到不同的模式结构。

• p. 570 •

对任何的 IOC 来说，特别是在它包括了以非线性光学为基础的有源器件时，也许就需要用到这些沟道型波导。图 12-35 给出了两种基本结构：a 是(电光)耦合器，其两个沟道波导靠得足够近，致使它们可以像两个弱耦合的机械振荡器那样相互作用。相互作用的强度决定了从一个沟道流到另一个的光强，而这种流动可由外加的直流电场通过有大的二阶电极化率 $\chi^{(2)}$ 的聚合物波导材料所提供的 Pockel 效应来加以控制；b 所示的集成 Mach-Zehnder 干涉器是通过使其在一个臂中传输的光的位相与在另一臂传输的光发生相移，于是输出光或发生相干或相干被破坏。还有，这个相互作用也可由通过在外电场下的 $\chi^{(2)}$ 活性材料[如图 12-35(b)所示]或折光指数依赖于场强的材料[参见方程(12-62)]来加以控制。

在许多情况下，这些沟道波导的制备是从聚合物薄膜开始的。除了沟道结构的机械浮雕外，图 12-36 画出的称之为光锁定技术也已经在产生导波光的局部限制方面得到广泛

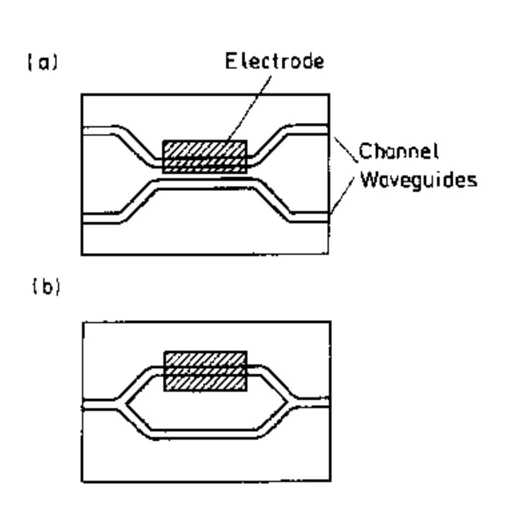


图 12-35 集成光学线路的基本结构，这里特别强调的是它们的电光控制。(a)沟道波导耦合器；(b)(集成)Mach-Zehnder 干涉器

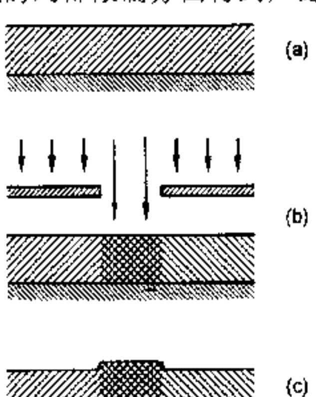


图 12-36 光锁定过程：(a)旋涂于基片上的掺杂聚合物膜；(b)随(局部)的光照而发生聚合；(c)把膜加热而使未反应的掺杂剂挥发掉

的应用:像光刻图案一样,光活性聚合物上覆盖有一合适的模板,然后曝光,加热使膜中未反应的掺杂剂挥发掉,而在已交联的区域形成了折光指数变化仅1%(对于大多数的配置是已经足够)的沟道波导。

另一个可容易产生无源波导结构的技术在最近已经得到证实:由缓冲层,非线性核层和作为模板的上缓冲层组成的聚合物多层通过简单的核层生色团漂白来制成1×2沟道波导分裂器。6μm宽的沟道被裂分为Y-配置的两个沟道,每个宽6μm而两者隔开50μm(Möhlmann等,1990)。图12-37示出的1×2分裂器的输出强度断面图证实两个沟道之间的光学分离是很好的。

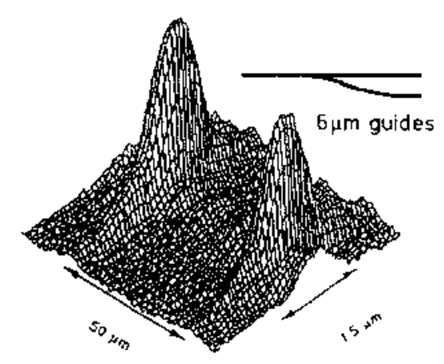


图12-37 1×2无源沟道波导分裂器的输出强度分布(数据取自Möhlmann等,1990)

要使更复杂的集成光学芯片得以实现商业化,确实还有很长的路要走,不过所有的基本结构在原则上的可行性则都已经得到证实。

12.4.2.3 聚合物光纤(POF)

• p.571 •

单模玻璃光纤所具有的极好的透明性已使它们广泛的用作长距离和高带宽通信的介质。然而,在短距离网络中,不同光纤之间需要许多的结,而每个仅约5μm直径的两个核的耦合稍许位移一点点就将造成很大的耦合损耗。聚合物光纤(POF)有大得多的核直径(约1mm),处理起来就容易得多。此外,它还具有其它的优点,如价格便宜,容易加工和柔软等。然而,所有市场上可以买到的POF都是步进指数(SI,即其折光指数台阶式变化)型的。在这些多模光纤中所有不同的导波是以相同的相速度在核中沿不同的途径传输的,这种现象称之为模式色散,图12-38(a)画出了它的示意。由于是内模耦合,即使只有一个输入脉冲[图12-39(a)]也会大大失真而明显变宽[图12-39(b)]。这意味为了分辨两个单独脉冲输出就必须及时把两连续输入脉冲分开。因而透射带宽被大大减小,目前SI-POF的透射带宽为约5MHz·km。

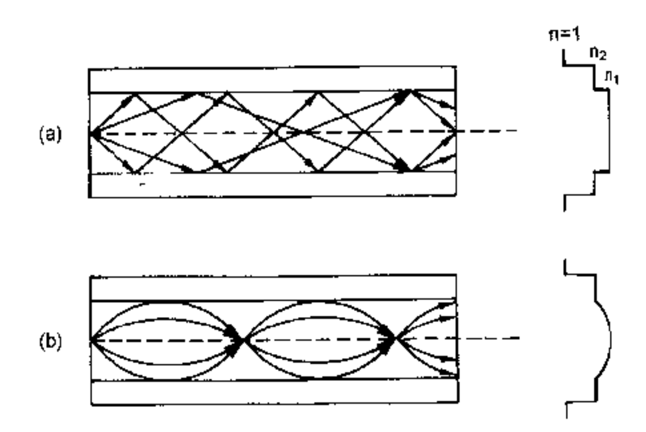
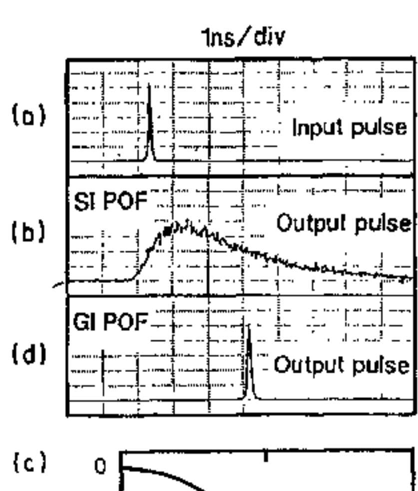


图12-38 典型的多模步进指数(SI)型光纤(a)和梯度指数(GI)型光纤(b)的光线及折光指数断面图(Saleh和Teich,1991)

· p. 572 ·

这个问题的一个解决办法是用梯度指数(GI，即其折光指数缓变)型光纤。在这种光纤中，折光指数断面的最高值在核的中心.结果是那些"光线"以较高的相速在核的外周边传输。由于它们的较长的程长为更快的传输速度所补偿，因此输入脉冲的增宽就少得多了，带宽也就更高。图 12-39 给出的由特殊共聚过程制备的 GI-POF 就是最近报道的一例，其中图 12-39(c)是它的折光指数断面，图 12-39(d)则是输出与输入脉冲的比较，所得到的带宽是 2GHz · km(Koike，1991)。

聚合物光纤发展中的另一个进展与由吸收过程引发的本征损耗相关。图 12-40 给出了用 PMMA 制备的光纤的这个结果(Groh 等，1989)。材料中的 C—H 基团在较高波数侧的泛频峰振动，相当于在 $\lambda = 680$nm 的衰减损耗大于约 200dB/cm。全氘代的结果使谱带强度明显减小而且其光谱位置也向长波移动了，这些效应的结果使在这种全氘代光纤中的损耗显著减小。在材料中引进氟碳除了可以改进其最大工作温度外还可成功的减小在相关通信波长的吸收系数。这对于诸如在汽车中使用 POF 是一个重要的课题(Groh 等，1989)。



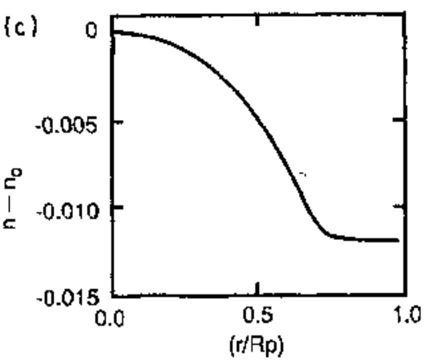


图 12-39　(a)POF 中的短输入脉冲；(b)传输过 SI 光纤后的输出脉冲；(c)GI 光纤的折光指数断面；(d)由 GI 光纤透射出来的光与输入脉冲相比几乎没有增宽(Koike，1991)

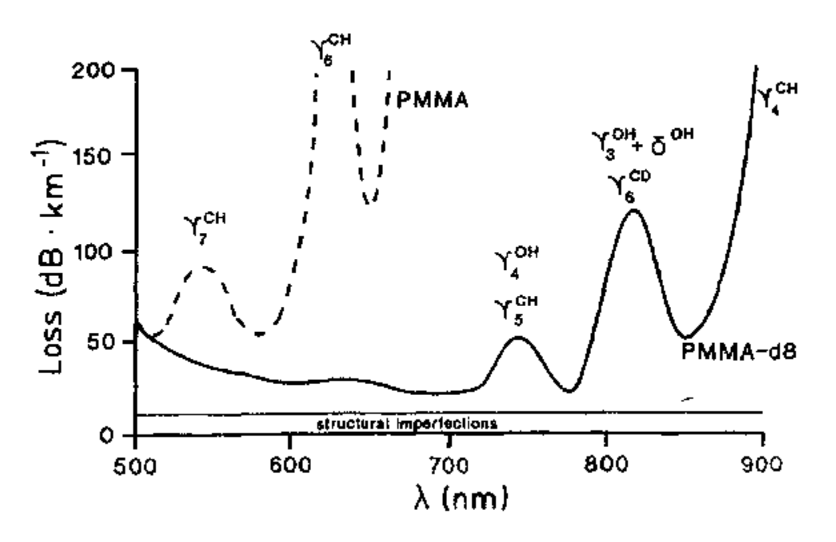


图 12-40　普遍 PMMA(点线)和全氘代 PMMA(实线)POF 的光谱损耗。一些振动带的归属已经标明(Groh 等，1989)

12.4.3 光记录用聚合物

· p. 573 ·

随着便宜的固体激光二极管的发展，信息的光存储已经逐渐作为磁存储概念的替代方式而受到人们的重视，图 12-41 是其示意。信息逐次以不同的长度与重复频率的槽纹存储在光盘中(Bowden，1988)。把激光束聚焦到旋转中的光盘表面并由光电二极管来监测反射光，这样就可读出所存储的信息。槽纹中的反射率是与表面或纹间表面不同的，因而反射光的强度(或偏振)和光电二极管的电输出都将按照槽纹的图案而变化。

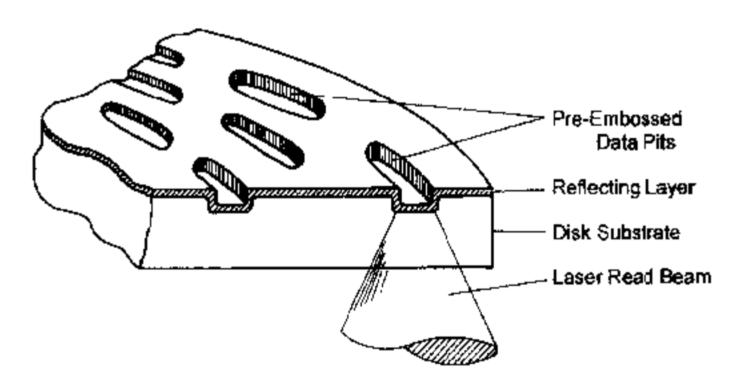


图 12-41　大容量只读存储器(CD-ROM)中的纹序的细节，读出激光也画出来了

现在已经发展出了不同的光数据存储方式：只读存储(ROM)；"一次写入多次读出"(DRAW：写后直接读)存储；可擦存储。第一类属于消费产品之列，比如可视光盘和数字式音频光盘(CD：紧致磁盘)，它们的纹序是在磁盘制作过程中通过比如注射模塑到含有所有纹理结构的模具(大容量只读存储器 CD-ROM)中而作成的。对于作为磁盘基质的聚合物材料的要求我们在前面的 12.3.1 节中已经讲过了。

人们已经提出了一次性写入过程的不同机理，它们可按照图 12-42 所画的那样来分类：在写入过程中以消蚀成浅纹[图 12-42(a)]或深纹[图 12-42(b)]的形式产生标记；亦可由热过程导致在薄膜记录介质中形成气泡[图 12-42(c)]或引起光学性质的任何其它变化[图 12-42(d)]来作为标记。在所有的这些情况中，光(典型的是近红外(NIR)激光)为膜所局部吸收并转换为热，因此在所用的聚合物中就必须加入一些适当的吸收剂，现在使用的既有无机添加剂(碳黑、金属粉末、或 γ-三氧化二铁颜料)，也有能与聚合物基体混合或共聚的有机染料。聚合物的低热导率使得在被辐照的斑点处产生局部高温，造成聚合物材料被降解或挥发。对气泡形成机理而言，聚合物的这种降解发生在与(反射的)基片的界面

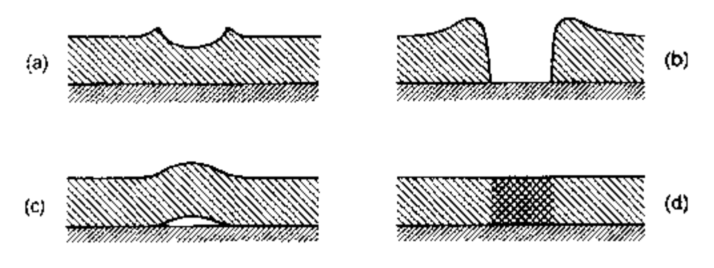


图 12-42　在不同的激光写入过程中产生的"标记"：(a)浅纹；(b)深纹；(c)气泡畸变；(d)光学性质改变

上，蒸汽使吸热层发生畸变而再产生所希望的微结构。利用聚合物膜的相变而存储的机理则有如利用染料的光漂白和光致变色或者把无定形畴转变为微晶畴[图 12-42(d)]等几种。

· p. 574 ·

可擦光存储的概念至今还远未发展成熟。可逆的有机聚合物介质的例子还很少，其中的一类是液晶(LC)侧基聚合物(请参见本卷第5章)。聚合物中的液晶侧基在聚合物的玻璃化转变温度以下时是处于均匀透明的介晶相[比如丝状，图 12-43(a)]状态的，当在吸收了激光脉冲后就会生热而使得状态发生局部畸变[图 12-43(b)]，这种畸变可由它对光的散射能力而读出[图 12-43(c)]。由于基体聚合物处于玻璃态，它向原状恢复的弛豫极慢，因此数据点就有足够长的寿命。把膜加热到它的玻璃化转变温度以上(但要低于其各向同性相的转变温度)就可以把所存储的信息擦去。

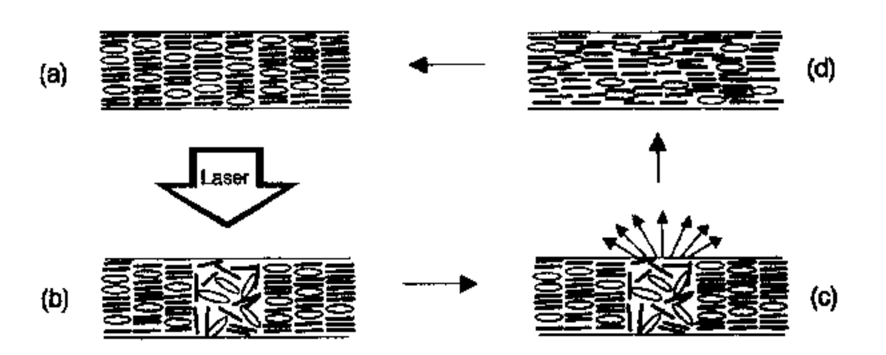


图 12-43　使用掺杂(混合或共聚)了光可寻址染料的液晶聚合物基体的数据存储过程示意。(a)在丝状相中基体是高度有序的，因此是透明的；(b)聚焦的激光脉冲加热了样品使其处于无序态，信息写入；(c)无序被冻结而保留了下来，当读出光扫过聚合物时就因这些无序而被散射；(d)把样品加热到层状相使无序退火而实现所存储信息的擦除

另一个可逆存储概念是基于上面讲到过的气泡形成过程。在这里基本单元是分别称之为扩展层和保留层的双层结构(图 12-44)，扩展层用的是含有在 840nm 吸收写入激光的染料的弹性体，它的(热)膨胀使保留层发生形变，产生一个可在读出循环中探测到的表面冲击。当它被曝露于第二个 780nm(此波长激光可为保留层的染料所吸收，而不为扩展层的染料所吸收)的激光后，保留层材料受热软化，使存于畸变中的弹性能弛豫，结果是平面性又得到了恢复，存储的信息就被擦去了。

· p. 575 ·

上面提到的二维存储概念中，存储密度受到聚焦激光束斑点尺寸的限制，目前可达到约 10^8 比特/cm^2。如果将来可以使用发射波长在 $\lambda=400$nm 的蓝激光二极管的话，比特密度将可有进一步的提高。不过，包括了三甚至是四维存储原理在内的其它概念将要与“传统的”二维方式相竞争。

已经提出，体积全息将是增加存储密度的方法之一，因为它包括了存储介质的三个空间坐标。使用光照后折光指数发生不可逆变化($\Delta n \leqslant 10^{-2}$)的光聚合物是一种可能。这种方法可以把来自于一个相干激光源的参考光与目标光之间形成的干涉图形永久存储下来。当只有参考光时就可实现存储信息的读出。残余单体含量约 10% 的聚丙烯酸酯类(Franke 等，1984)、聚丙烯酰胺类、聚苯乙烯类和聚碳酸酯类等是合适的聚合物材料。理

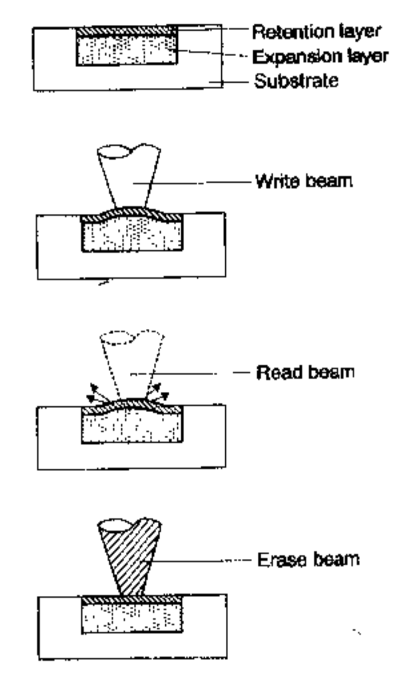


图 12-44 基于气泡形成原理的可擦染料-聚合物双层存储示意(详见正文)

论存储密度 10^{14}比特/cm^3 应该有可能达到。

光化学烧孔是以完全不同原理引进第三维的一种方法。图 12-45 是这种存储过程的频畴示意。聚合物基体中所含染料的吸收谱显示出一个较宽的吸收带,它反映位置分布很宽,它们的每一个都定义了一个对所加入染料分子之稍稍不同的微环境。这是由于,每个染料分子在吸收谱中有一个窄的均匀吸收带 Γ_h,它会因溶剂的不同而稍有位移,因此染料集合体的吸收谱[图 12-45(a);线宽为 Γ_i]就是宽而不均匀的了。一个(稳定)波长位于此吸收带范围内的窄线宽(比染料分子的均匀线宽更窄)激光只能与那些具有吸收断面与此激光相重叠的染料分子相互作用。如果这种吸收导致了一个光化学过程,而且其光产物在明显不同的波长吸收的话,那么就在宽的吸收谱中烧了一个窄孔(图 12-45b)。如果把激光波长调谐到穿过非均匀增宽线时,不同的分子分群就可在同样的光照激光斑点内寻址。当 $\Gamma_i/\Gamma_h=10^3\sim10^4$ 时 10^{11}比特/cm^2 的存储密度便就可能了。这种存储方法的主要缺点在于它要求低温,只有在 $T<20K$ 时所烧的孔才是窄和稳定的。

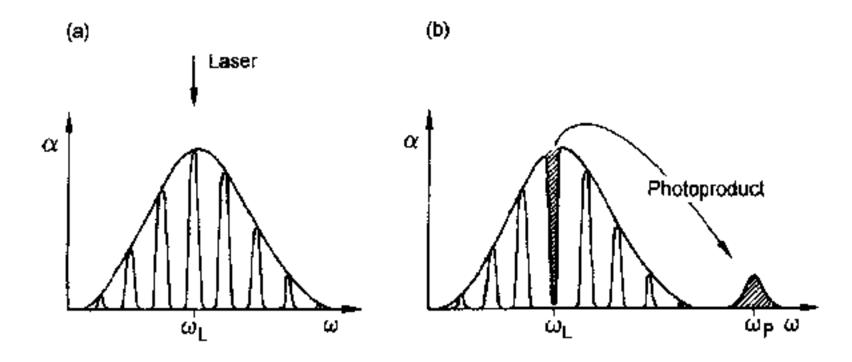


图 12-45 (a)由许多单个均匀的吸收带所组成的非均匀吸收带中的光化学烧孔;(b)用一窄激光线在 ω_L 照射而烧出一组孔,它可作为光产物而出现在不同的光谱位置 ω_i

12.4.4 用于分子光电子学的聚合物

• p. 576 •

在这最后一节中,我们将触及到一个还只具朦胧外廓的研究领域:分子电子学,其最终目标是实现在分子水平上的逻辑操作。这也就要求要有分子导线、可存储信息的双稳分子等等。尽管它是一个完全还未解决的问题,不过一般是从宏观外部世界着手来看看如何实现这些分子器件的,其中的某些概念涉及到所选用的聚合物的光学性质。图 12-46 即是一例。亚水杨基苯胺单元掺加到聚乙炔链中,它的光致变色异构化就可被用来作为使分子线从开态到关态的开关。很可以想像,随着隧道显微镜的尖针可以提供使用以及它可以在

分子水平上来控制和操作体系，分子电子学和生物分子电子学方面的研究活动必将会更加活跃而得到迅速的发展。

图 12-46　引入到分子导线（聚乙炔）中的开关单元（亚水杨基苯胺）可进行光学上的从开态到关态的开关作用（Kämpf，1985）

12.5　聚合物的非线性光学性质

具有大非线性电极化率的聚合物正在迅速发展的光电子领域中起着重要的作用。光电子领域的许多学术会议和研讨会的召开、杂志和书中发表的论文数目的急剧增加以及所有的主要基金机构都有促进这个物理、化学和材料科学交叉学科的研究计划等事实就足以说明这一点。最近对此课题已有许多非常好的综述发表，所以我们下面的讨论就只集中于一些与基本器件有关的一般概念、材料设计考虑以及聚合物的某些与非线性光学相关的特殊课题。

我们首先叙述一下非线性光学器件配置中的聚合物功能化问题（Zyss，1985）。然后我们来集中讨论与二阶非线性光学电极化率 $\chi^{(2)}$ 相关的应用，最后，总结一下三阶 $\chi^{(3)}$ 效应并谈一谈它们在未来的信息处理技术中如何发挥作用的问题。

12.5.1　功能化非线性光学聚合物的一般概念

为将来的 IOC 发展，非线性光学响应聚合物的性能必须优化，这就要用有较大的二阶或三阶电极化率的生色团来使母体聚合物适当功能化。显然这两种过程对材料的优化要求是不同的，因此需要采取不同的战略（Kajzar，1992）。

· p. 577 ·

对二阶过程（参见 12.2.5.1）而言，宏观（平均）非线性电极化率 $\chi^{(2)}$ 和分子非线性极化率 β_D 之间的关系可写成

$$\langle \chi^{(2)} \rangle = f \cdot \beta_D \cdot N_D \cdot \langle \cos^3\vartheta \rangle \tag{12-84}$$

式中的 N_D 是活性分子的数密度，f 是光场的局域场因子，$\langle \cos^3\vartheta \rangle$ 是序参数的度量，它描述了生色团的非线性光学轴相对于外加电场的平均取向分布。如果方程（12-84）中的各项都优化了，那么就可以获得最大的 $\chi^{(2)}$。

第一步是选择大 β_D 的生色团体系，最有潜力的后选对象是强给体基团和受体基团通过共轭 π 电子体系连起来的电荷转移型分子（Singer 等，1989），它导致很强的非对称极化率，因而有大的非线性[参见方程（12-7）]。迄今，人们已经合成和试验了成百上千种不同的生色团，表 12-3 列出了其中的几种（也见：Burland 等，1991）。由此表就可以看出，系统改变给体和受体的强度以及共轭长度，β_D 值就可得到明显的提高。

表 12-3 β_0 的分子控制

结 构	β_0 at 1.9μm ($\times10^{-30}$esu)
H_2N—⟨◯⟩—NO_2	9.7
$N(CH_2)_2$—⟨◯⟩—C(CN)=C(—N)(NC) 1)	21.4
⟨NH稠环⟩—C(CN)=C(NC)—CN	41.8
NH_2—⟨◯⟩—⟨◯⟩—NO_2	20.1
NH_2—⟨◯⟩—⟨◯⟩—⟨◯⟩—NO_2	50.7
$N(CH_3)_2$—⟨◯⟩—CH=N—⟨◯⟩—NO_2	23.4
$N(CH_3)_2$—⟨◯⟩(CH_3)—CH=N—⟨◯⟩—NO_2 2)	61.6
$N(CH_3)_2$—⟨◯⟩—CH=CH—CH—CH—⟨◯⟩—NO_2	111.2

原书该表中的两个生色团的结构式出现明显印刷错误，其中[1]第二个的左端 $N(CH_2)_2$ 应为 $N(CH_3)_2$，右端的与双键相连的 N 应是 CN；[2]倒数第二个的左边苯环上的取代基 CH 应为 CH_3。——译者注

下一步是实现最大程度的功能化，问题是如何把生色团掺杂到聚合物基体中去。现在已经提出了几种方案：第一种是把适合于作为功能客体的染料简单的与聚合物主体材料相混，图 12-47 就是一例(Levenson 等，1991)，所用的染料的结构式也已列出。当在 PMMA 基体中加入 15wt%的染料后，聚合物的线性光学性质改变，这在 12.2.4.5 节和图 12-5 中已经讨论过了。图 12-47(a)中可以看到，PMMA 的本底折光指数的频率依赖性是较平稳的(图中的实线)，而掺杂后的虚线则表明混合物中生色团的强共振色散行为。消光系数 α 也有相应的行为[图 12-47(b)]。这种掺杂了生色团的材料在极化(下节将讨论)后显示相当大的 $\chi^{(2)}$ 值因而可成功的用来制作电光相位调制器。

主-客体系的主要缺点是染料在聚合物中的有限溶解度，一般只能混进去 15～20wt%，再多就会发生相分离和结晶。另一个问题是极化过程所诱导的非中心对称取向分布的时间稳定性一般很差，从器件应用角度来看这一点就特别严重了。当然，这个稳定性取决于储存的温度，稳定数小时至数天的结果已有报道(Page 等，1990)。某些以聚酰亚胺为主体的主-客体系甚至在高达 300℃的温度下其 $\chi^{(2)}$ 值仍可稳定几个小时(Wu 等，1991)。

由于主客体掺杂体系存在前面提到的一些问题，人们就研究开发新的聚合物。在这些

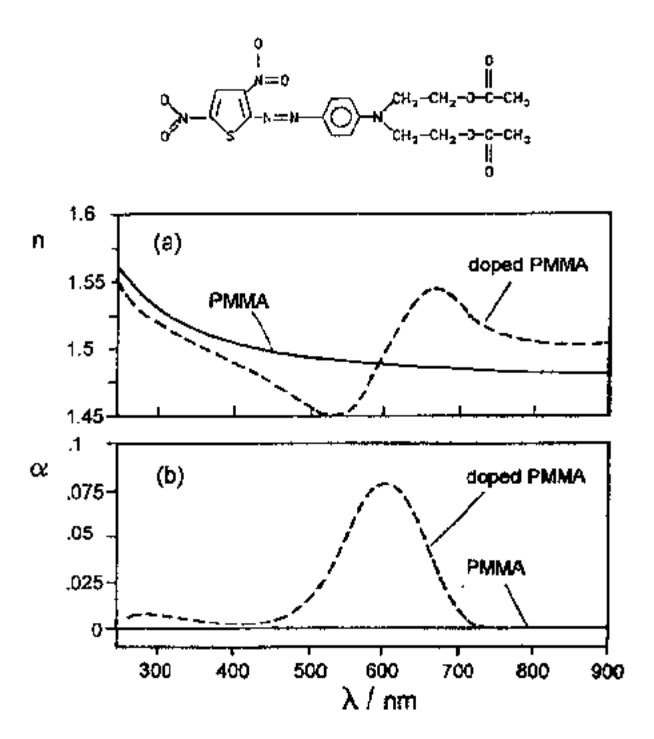


图 12-47　以 PMMA 为主体、TP(结构式见图上方)为客体的主-客体系:(a)纯 PMMA(实线)和掺杂了 15wt%的 TP 后(虚线)的折光指数的波长依赖性;(b)相应的吸收系数之波长依赖性(Levenson 等,1991)

聚合物中,生色团或是作为主链整体的一部分(Köhler 等,1990),或是作为功能化侧基而接到主链上,后者用得更多。图 12-48 给出了从文献报道的大量体系中选出的少数几种以丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯为母体的聚合物来作为例子。上面提到的所有的努力都是以制得容易加工(如玻璃态薄膜或沟道型波导)、显示所用生色团的高 β_D 值(因而有大的非线性)和在极化时有稳定构型的聚合物为目的的(Man 和 Yoon,1992)。事实上,这些聚合物可以有比主-客体系更高得多的功能化程度。最近的报道(Eich 等,1989;Jungbauer 等,1991;Swalen 等,1991;Chen 等,1991)似乎为最终解决生色团取向分布的稳定性问题开辟了另一种途径:把非线性活性成分结合到聚合物网络中去而成为交联聚合物整体中的一部分。图 12-49 是其中的一个体系(Swalen 等,1992):环氧单体(a)与 E 电场取向的非线性活性芳香胺单体(b)反应而形成高功能化、稳定 $\chi^{(2)}$的交联体系(c)。在下面我们可以看到,这种聚合物有极好的长期稳定性。

· p. 578 ·

对三阶非线性光学过程来说,有高度离域共轭电子云的聚合物材料似乎是最有潜力的候选对象。在这类聚合物中,它的分子极化率张量 γ_D 沿聚合物(共轭)链方向的分量 γ_{xxxx}大,图 12-50 给出了一些目前正在许多实验室中研究的例子(见 Jenekhe 等,1992 及他文中所引的论文),表 12-4 则总结了另一些例子。根据

· p. 579 ·

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = f \cdot \gamma_{XXXX} \cdot N_D \cdot \langle \cos^4 \vartheta \rangle \qquad (12\text{-}85)$$

· p. 580 ·

可知,对于大的宏观非线性电极化率来说,大的 γ_{xxxx}是一个前提。三阶材料的另一个重要

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

图 12-48　含不同染料取代侧基的聚合物，分别选自(a)Herman 等(1991)；(b)Shuto 等(1991)和 Sasaki(1992)；(c)Verbiest 等(1991)；(d)Penner 等(1991)；(e)Tomono 等(1992)

课题是生色团的取向有序度$\langle\cos^4\vartheta\rangle$。虽然不像$\chi^{(2)}$器件中要求非线性活性基团严格非中心对称排布，取向有序的好坏仍将决定材料的效率，三维无序排列时$\langle\cos^4\vartheta\rangle=0.2$，而体系中所有的聚合物链与给定方向平行排列时$\langle\cos^4\vartheta\rangle=1$。这就意味着，分子内部有序可以使器件的性能得到显著的增强。决定了方程(12-85)中N_D的生色团堆积密度是大$\chi^{(3)}$材料需要优化的另一个因素，不过这时候我们还必须综合考虑这种堆积密度的增大对材料其它性质和加工性能的影响。例如，图 12-50 中列出的大多数生色团都是极难处理的，在多数溶剂中不溶，难于制成薄膜。为此，采用某些可溶因而可加工的预聚物来制成最终产

品的方法已多多少少的取得了一些成功。图 12-50 中的最后一个聚合物就是用此方法得到的：先把四亚甲基砜氯化物预聚物旋涂成薄膜，再经热处理就得到了最终的有可观 γ_D 值(Bubeck 等，1989)的聚对苯撑亚乙烯体系(Lenz 等，1988)。

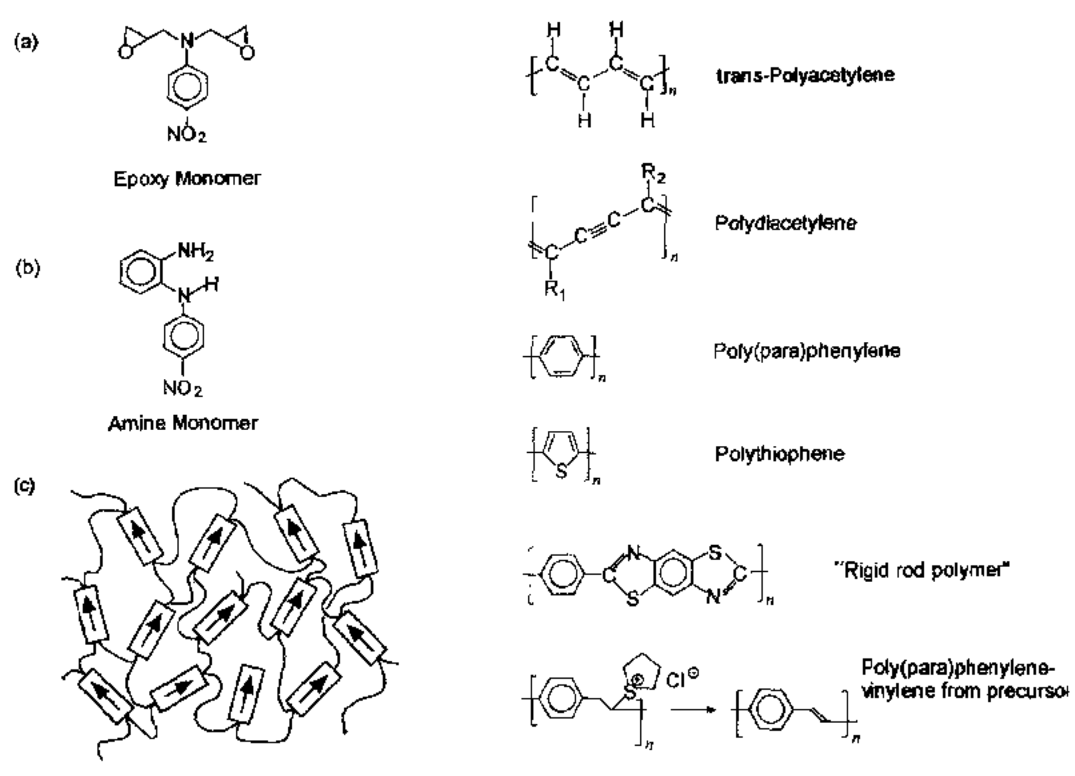


图 12-49　由双官能单体(a)和三官能 $\chi^{(2)}$ 活性生色团(b)组成的可交联体系的例子。(c)由此两组分的熟化得到的网络结构示意(Swalen 等，1992)

图 12-50　选择的一些 $\chi^{(3)}$ 活性聚合物的结构式(参见表 12-4)

· p. 581 ·

在 $\chi^{(3)}$ 材料研究中流行的另一个趋势是把有二维 π 电子离域的分子结构引进到聚合物中去，图 12-51 是其中的几例(Sasabe 等，1990；Schrader 等，1991)。不过由此所得到聚合物的非共振 $\chi^{(3)}$ 值似乎潜力并不太大(Schrader 等，1991)。

表 12-4　一些共轭聚合物及其线性和非线性光学性质

			λ_{max}(nm)	$\chi^{(3)}$(esu)
PPV			460	$1.2\pm0.6\times10^{-10}$
PPA-1		R：$Si(CH_3)_3$	525	$1.9\pm0.4\times10^{-11}$
PPA-2		R：CH_2CH_3	450	$8.4\pm1.7\times10^{-12}$
PPA-3		R：CH_3	450	$1.5\pm0.4\times10^{-11}$

(a)

(b)

环烯

(c)

图 12-51 一些有近似二维 π 构型的体系示例：(a)取自 Schrader(1991)；(b)和(c)取自 Sasabe 等(1990)

12.5.2 二阶非线性光学

在大量的为不同实验室所实现和证明了的基于二阶过程的器件配置中，我们将只集中在两个非常基本的概念上：为二阶谐波产生(SHG)和电光调制(许多开关器件的关键单元)所设计的聚合物波导结构。两者都要求非线性活性生色团是以非中心对称窄分布方式高度取向的。

12.5.2.1 取向有序的控制

• p. 582 •

有两种办法可以得到取向聚合物材料样品。第一是 LBK 技术，通常采用的是 Y 型沉积。单层(A)转移在下面，然后再转移上另一层(B)，因此要求要有双槽安排。例如，先转移光学惰性材料作为(A)层，再转移上去 $\chi^{(2)}$ 活性层(Beckerbauer，1990；Penner 等，1991)。另一个采用 LBK 技术来产生非中心对称结构的途径是最近报道(Bosshard 等，1991)的有关(2-二十二烷基氨基-5-硝基吡啶)分子的工作。这种生色团是在沿着与浸渍方向平行的平面内排列的，其净极性取向产生了很大的 $\chi^{(2)}$ 活性。如果以两个具有相反 β_0 分量的不同类型生色团分别作为 A 和 B 层，就有可能制成有很高生色团密度的 Y 型 LBK 多层组装膜(Cresswell 等，1990)。我们顺便还应提到的是，本征非中心对称排布的 $\chi^{(2)}$ 活性自组装多层膜也已取得成功(Allan 等，1991)。

无论如何，所有这些体系都有一个共同点：为了把分子的性质调整为具有所希望的特性(比如，使其可进行自组装)，除了非线性活性生色团以外还必须引进一些很特殊的分子(Bubeck 等，1991)。从技术观点上讲，要采用像多层 LBK 沉积这种耗时的过程来达到商业上有竞争力的器件制造水平，听起来似乎也是不太乐观的。

因此，另一种战略就应运而生，即：把生色团取向无序的功能化聚合物旋涂在一固体基片上，然后由极化过程使其取向。这种方法确实更富有潜力，因而已经被广泛采用。下面我们将大略的综述一下有关极化的过程及它的稳定性问题。

• p. 583 •

图 12-52 中总结了用静电场 E 来使功能化聚合物薄膜中的生色团作非中心对称取向的一些基本实验配置。图 12-52(a)示出的整个 EO 波导结构中，除了非线性活性核层外，还包括了两个缓冲层，它们把波导模式与(金属)电极中的任何吸收损耗隔离开来。这些金属电极在最终器件中将作为控制电极，同时也可在高温极化过程中引入几十 MV/cm 量级的直流电场。图 12-52(b)给出了一种简化配置，它更适合于平面波导结构的微观表征。

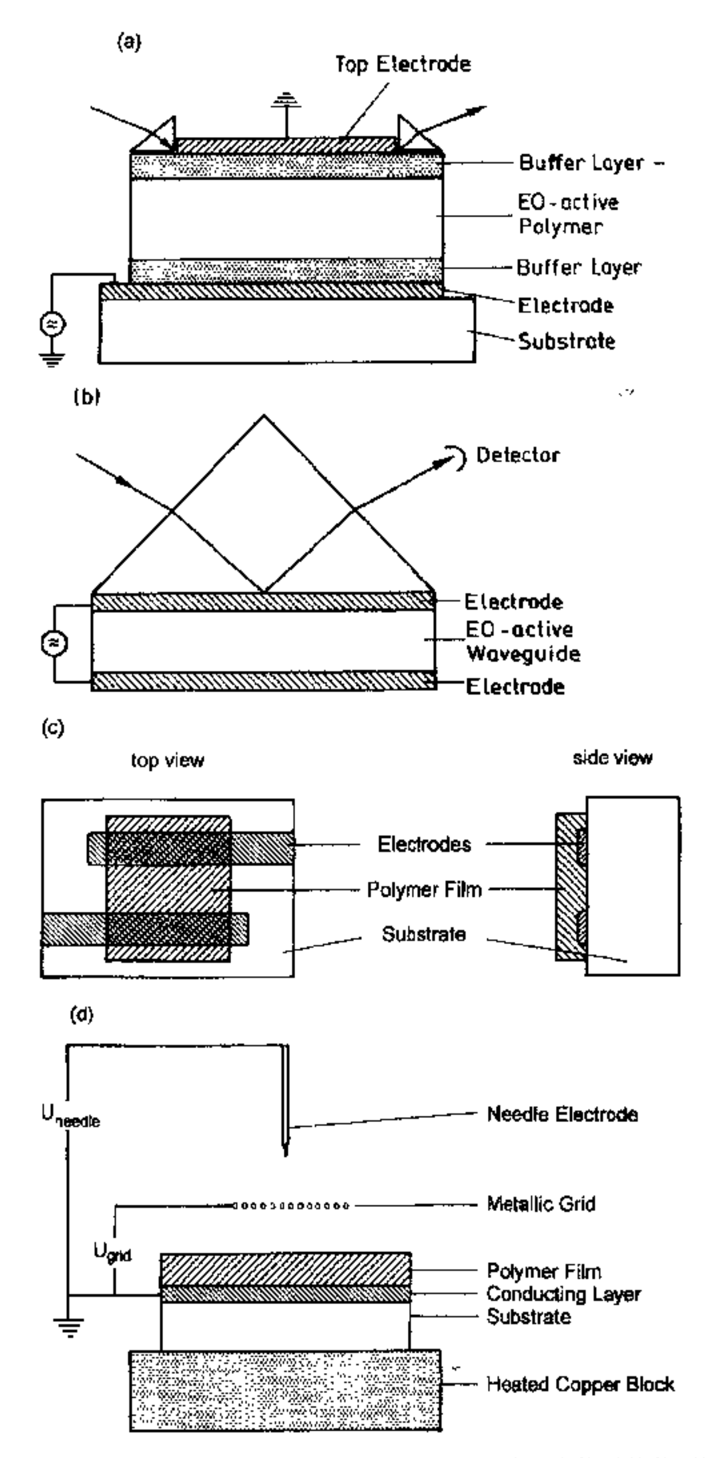


图 12-52 (a)夹在两个缓冲层和两个电极中间的电光活性聚合物层的截面图。这种配置可用于面外极化和(同步)波导分光学;(b)对于许多活性电光聚合物已足以有效的一种(a)的简化配置;(c)面内极化;(d)电晕放电极化装置示意

在(a)和(b)这两种配置中,生色团一般都是面外取向的,而图 12-52(c)则补充了一种面内极化的装置。最后,图 12-52(d)给出了基于电晕放电现象的无顶电极极化过程的装置。对于究竟是电极极化还是电晕极化的结果更好的问题,即,哪种办法所得到的取向度更高、

均匀性更好以及缺陷更少，目前我们还不很清楚(Herminghaus 等，1991)。

在任何一种情况下，极化过程要求聚合物中的生色团具有取向(旋转)灵活性，这是通过把样品加热到接近于其玻璃化转变温度 T_g 来实现的。极化过程中所采用的实际温度和电场(外加电压)，在不同实验室并不一样，而且它还取决于极化的膜究竟是主-客体系、主链或侧链或(为热所熟化的)可交联聚合物体系中的哪一种体系。对交联体系来说，典型的温度-电压关系如图 12-53 所示(Swalen 等，1991)。在不加电场的条件下先把体系加热到引发交联的温度而使 T_g 稍有增加。在预固化之后确实的极化过程开始，这时取向场的存在会使聚合物-生色团网络进一步交联，转而使得 T_g 又再增高。

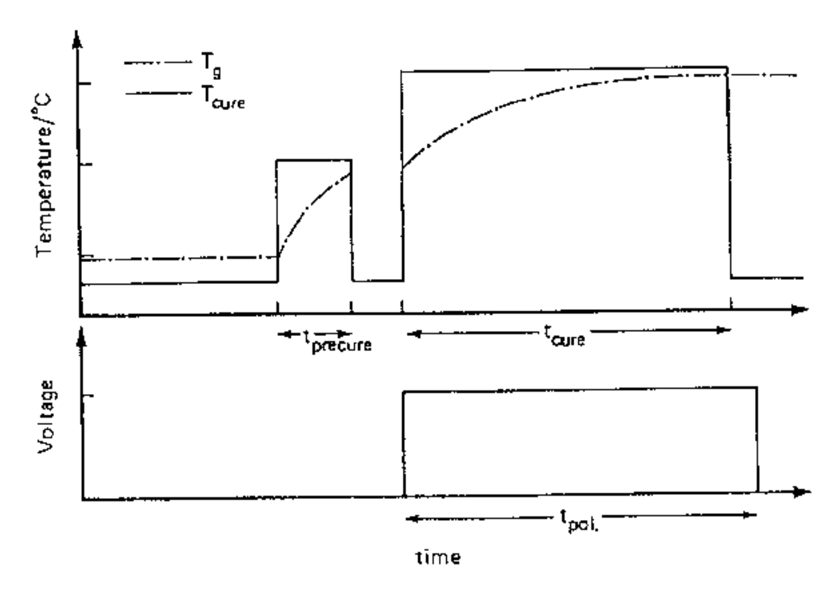


图 12-53 染料-聚合物体系的温度-电压关系，体系在热诱导下发生交联反应，其玻璃化转变温度 T_g 同步增加(Swalen 等，1991)

• p. 584 •

极化过程可作在位跟踪，这只需记录其 SHG 或电光效率或其线性吸收数据就行了。显然，测定吸收曲线的办法要更为简单得多，图 12-54 是一个实例。测定聚合物薄膜极化

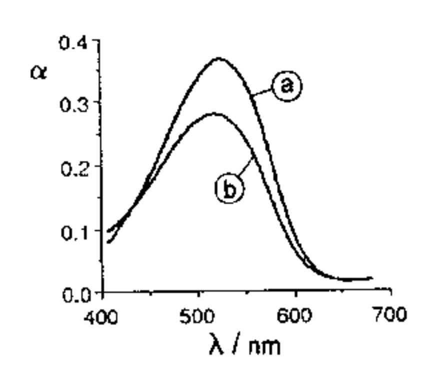


图 12-54 掺杂有染料的聚合物薄膜在面外极化前后的吸收变化，这里测定的是透过曲线，(a)为极化前，(b)为极化后(Chen 等，1991)

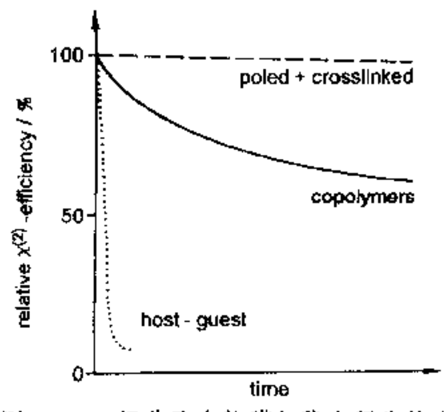


图 12-55 极化聚合物膜的稳定行为的定性表示。一般，主-客混合体系无序化非常快，共聚物体系即使过了很长的时间后仍有高残余取向，交联体系则有长期稳定性

前后的透过曲线，以消光系数 α 对波长作图，可以看到垂直于膜方向上的光密度减小了，这是因面外极化导致生色团更利于沿膜的正交方向取向的结果。这一种光学各向异性可被用来推导以序参数 ϕ_s 为特征的取向分布函数(Page 等，1990)：

$$\phi_s = 1 - (\alpha_\perp / \alpha_0) \tag{12-86}$$

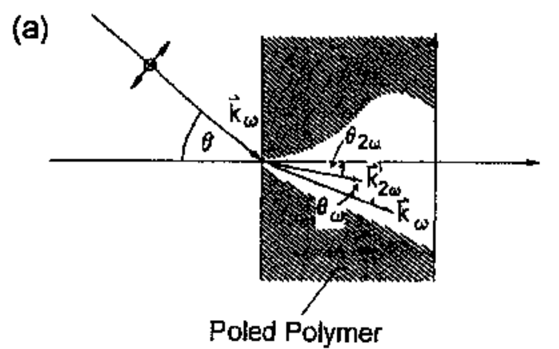
• p. 585 •

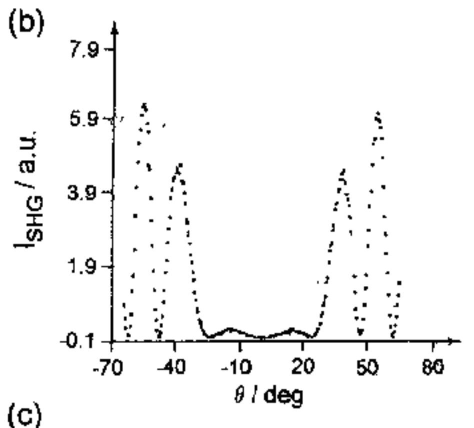
这里的 $\alpha_\perp$ 是极化后正交于膜的消光系数，α_0 则是极化前的生色团各向同性取向分布下的消光系数。一旦把聚合物样品又冷却到室温，这种极性各向异性就被冻结了下来，因而非中心对称的 $\chi^{(2)}$ 活性也随之冻住了，不过并不完全，其程度取决于所用的聚合物体系。以器件为目的时，当然这就成了一个最最重要的课题了，故而有关这个问题的研究也很多。除了上面已经讨论过的之外，一般行为可按图 12-55 来分类：主-客体系显示出最快的向多多少少各向同性分布恢复的弛豫。当生色团共价键合到聚合物的骨架上之后，尽管很清楚这样将减少生色团的取向灵活性而使极化后的净取向减小，但它的弛豫变慢了。交联体系的稳定性为最好。应当指出，所有的这些结果中的大多数，至少在某种程度上都是反复实验逐渐积累得来的，更细节的情况了解得并不清楚。因此，在许多情况下也还只能用非常粗糙的模型来处理。对于这些功能化材料的线性与非线性光学性质与由它的结构和动力学特性所给出的其它聚合物特性之间的关系的理解正是现在所缺少的。

12.5.2.2 二次谐波产生(SHG)

• p. 586 •

$\chi^{(2)}$ 活性聚合物的关键器件应用之一是二次谐波产生，其动力源于对通过红色激光二极管的倍频来实现用于光存储中的有效蓝光光源的探索(参见 12.4.3 节)。图 12-56(a)是基本的配置。当频率为 ω 的固定偏振激光以 θ 角入射到厚度 d 的样品上时，在非线性介质的表面被折射并传输过膜，随着基波一块前进的二次谐波称之为束缚波(Jerphagnon 和 Kurtz，1970)。同时，因为非线性材料在频率 2ω 的折光指数 $n(2\omega)$ 与基频时的 $n(\omega)$ 不同，在膜的表面产生一个以不同角度折射的称之为自由波的二次谐波。两个波干涉就给出了总的





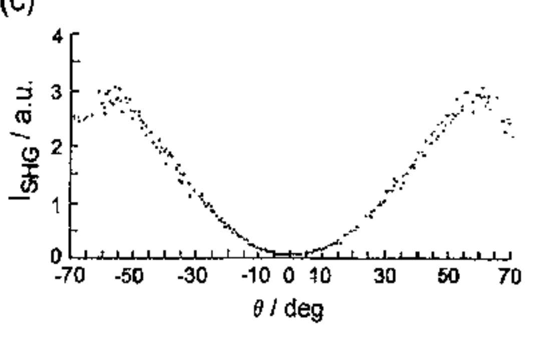


图 12-56 (a)传播矢量的示意，这些矢量干涉形成了 Maker 条纹；(b)厚膜的 Maker 条纹；(c)薄膜的 Maker 条纹(Swalen 等，1992)

SH 强度,而且当把样品旋转时就会产生称之为 Maker 条纹的振荡图案(Ledoux 等 1987;Verbiest 等,1991),随样品的厚度可以观察到几个极小和极大[图 12-56(b)是厚膜而图 12-56(c)为薄膜,Swalen 等,1992]。

现在,在强光场限制的波导配置中已经实现了产生有效非线性转化所需的高激光强度。因此,最终采用的器件结构将是二次谐波产生沟道型波导(Norwood 和 Khanarian,1990)。然而,材料和波导结构(模式)的色散将使器件变为无用,因为基波和谐波传播过一定的长度(称为相干长度 L_c)后它们的相差将导致二次谐波光的破坏性干涉。为克服这个(位相匹配)问题已经提出了一些途径。第一个是根据波导结构的模式色散提出的。所谓模式色散是指不同(阶)的模式是以不同的相速传播的,也就是它们有不同的有效折光指数。通过调制波导的尺寸(比如平面结构的厚度),使其材料色散[参见方程(12-6)]为模式色散所补偿。在这种新的配置中,m 阶导波基波模式与 m' 阶二次谐波模式以相同的速度传播,因而也就实现了位相匹配。迄今存在的有关优化场强重叠积分的问题成为大大阻止这个方法取得大突破的主要障碍。

第二个思路是图 12-57 所示的准位相匹配。在极化聚合物波导的第一个相干长度之后,$\chi^{(2)}$ 活性或者通过生色团的漂白或无序化而被破坏,或者通过使用相应的图案电极和极化电极来使其极性方向反转[图 12-57(a)]。第一种配置称之为单向极化波导,而第二种则是双向的;两者都克服了 SHG 光的破坏性干涉问题,而且双向的极化结构建立起 2ω 信号的效率翻了一番[图 12-57(b)]。

最后,我们应该提到的是称之为 Čerenkov 倍频的第三种思路。这里,波导材料和基片的折光指数不同以致使得基波光在膜内被导;因为在膜和基片界面的 2ω 全内反射条件不能满足,使谐波光总是耦合出来而通过基片。在这种方法中也没有破坏性干涉限制 SHG 效率。

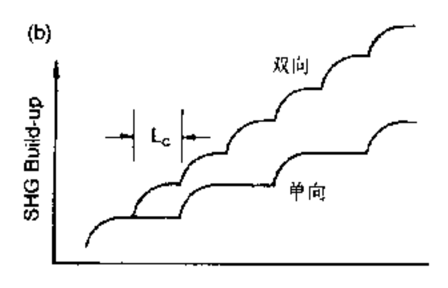


图 12-57 (a)波导准位相区配的单向和双向极化和(b)波导中二次谐波光的建立

12.5.2.3 电光(EO)调制

• p. 587 •

第二类主要的 $\chi^{(2)}$ 器件是利用 Pockel 效应通过外(直流)电场来控制材料的折光指数。最终的结构一定是像图 12-52(a)那样构筑的沟道波导(Shuto 等,1991)。如果只是要测定材料参数,不同的简化构筑就已经够用了。图 12-58 是以类似于椭圆光度法那样用反射模式工作的装置(Teng 和 Man,1990)。利用在 EO 活性薄膜背面的高反射 Au 或 Al 电极来测定在有与没有外电场条件下传过极化聚合物的 s- 和 p-偏振光的反射率之差。反射光强度之差可由 $\chi^{(2)}$ 张量的两个分量 $\chi_{13}^{(2)}$ 和 $\chi_{33}^{(2)}$ 来作定量分析,这两个分量是描述单轴膜的非线性(Pockel)响应所需的(Gadret 等,1991)。用这个简单装置来表征非线性材料比用 SHG 装置的优点是一目了然的,它不需要使用高功率激光,而且波长依赖的测定也是很容易的。

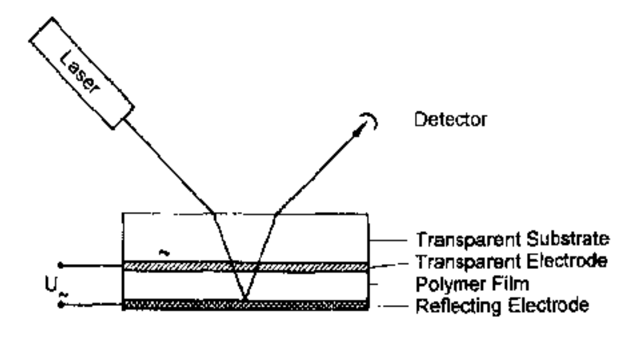


图 12-58 用反射方式测定 EO 系数的装置

· p. 588 ·

用 12.4.1 节讲到的表面等离子和 12.4.2.1 节中概略介绍的波导分光学来对平面薄膜样品的线性和非线性光学性质进行更详细的分析也是可能的(Cross 等,1988),而且已在许多极化聚合物样品中得到了证实。特别是,在所观察的材料中也存在电致伸缩效应时,只有波导技术才可能把不同的过程分开(Dumont 和 Lévy,1989)。对于用 LBK 技术制得的波导结构,这种方法的潜力是很直观的。实验采用的是如图 12-52(b)所示装置。所用的样品组成是:在 20 层 EO 活性的 A-B 层的每侧覆盖有由 240 层惰性材料形成的缓冲层,图 12-59 给出了活性生色团的结构与实验结果,其中图 12-59(a)是用 s-偏振光($\lambda=593$nm)测得的 $m=0$、1,2 的三个波导模式,图 12-59(b)是在峰-峰值为 30V 的外电场影响下样品的电光响应。令人惊讶的是效应大小的交替,而且,对 $m=1$ 的模式只显示出很小的调制。根据前面 12.4.2.1 节中的图 12-29 的场强分布,对此就可作出很好的解释。$m=1$ 的模式在波导正中间处有一个节点,在这点 EO 活性材料是定位的,因此外电场导致的任何折光指数的调制对此模式的影响就很小。然而,偶阶模的强度最大在中间(图 12-29,$m=2$),这种影响要强得多了。对所有这三个模式的定量分析都得出同样的电光系数 $\chi_{13}^{(2)}=14$pm/V。

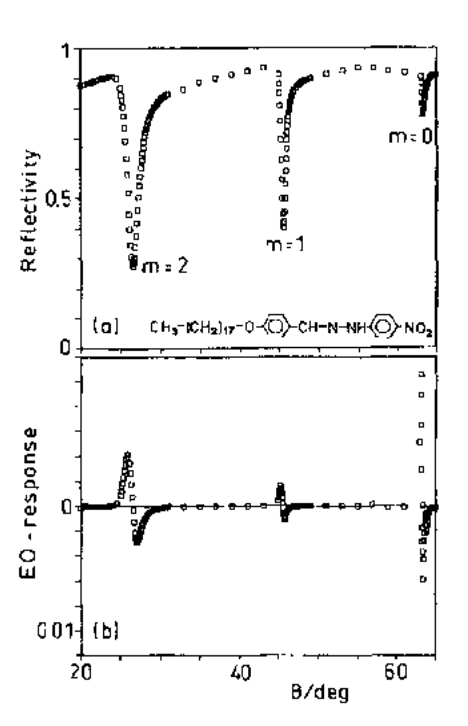


图 12-59 波导模式图(a)和在外加峰-峰电压为 30V 下的电光响应。样品是由 240 层缓冲层/40 层 A-B 电光活性层(B 为 $\chi^{(2)}$ 活性材料)/240 层缓冲层所组成,非线性光学活性染料的结构式在图(a)下方给出(Aust 等,1993)

12.5.3 三阶非线性光学

一维共轭聚合物的分子超极化率 γ_D 取决于共轭长度 L_c,其关系为

$$\gamma_D \propto L_c^a \tag{12-87}$$

不同的理论给出一维体系的 $a=5\sim7$(Rustagi 和 Ducuing,1974;Agraval 等,1978;Chopra

等，1989；Grossman 等，1989）。比如，把共轭聚合物作为π-电子离域长度为 L_d 的一维体系，Agrawal 等(1978)和 Flytzanis(1987)推导出三阶电极化率的标量规律为

$$\chi^{(3)} \propto L_d^6 \tag{12-88}$$

如果 L_d 反比于光学能隙，则 $\chi^{(3)}$ 将是标量 λ_{max}^6，λ_{max} 是线性吸收的光谱位置。这对许多聚合物是适用的(图 12-60)，尽管在用这个理论来作严格处理时要知道某些体系的确切的非共振 $\chi^{(3)}$ 值(Zhao 等，1988；Neher 等，1990)。从这些材料可能在全光信息处理中应用(估计要求非共振 $\chi^{(3)}$ 在 10^{-8}esu 范围或更大)的观点来看，是否线性多共轭分子能够达到这个值还是很值得怀疑的。目前，对于未来是否会有非线性响应改进了的和/或品质因数优化了的材料出现也还是一个问题。

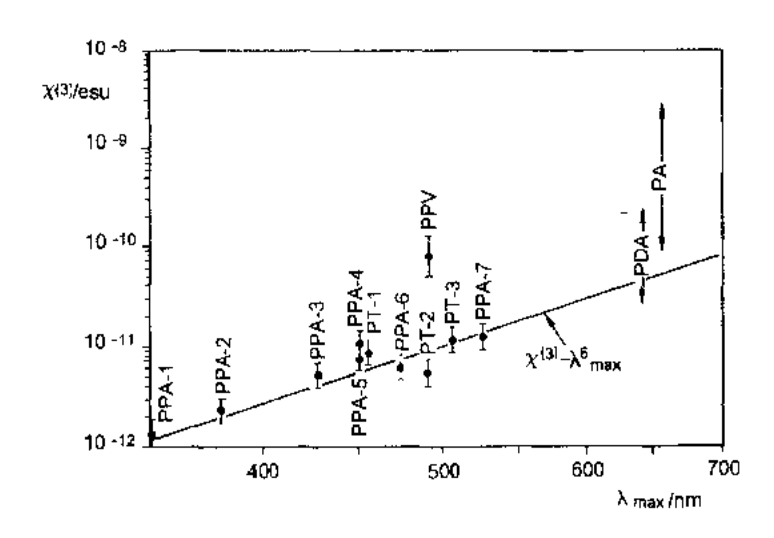


图 12-60 由 THG 实验测定的 $\chi^{(3)}$ 值的小结。除了取自表 12-4 的数据外，还画出了一些来自于文献的数据：聚二乙炔(PDA)和聚乙炔(PA)的数据取自 Neher 等(1990)；聚(3-癸基噻吩)(PTs)的数据来自于 Salcedo 等(1987)。这里是以 $\chi^{(3)}$ 对线性吸收光谱位置 λ_{max} 作图。PPV 具有较高的 $\chi^{(3)}$ 可由它缺少大的取代基因而有较高的π电子密度来得到解释(Neher 等，1990)

这些品质因数是定义成所希望的非线性电极化率(如样品中的依赖于强度的折光指数的变化 n_2[参见方程(12-62)])的增加对其它的线性或非线性响应参数的尺度。比如，在一个方向耦合器[参见图 12-35(a)]中，最大相移(希望的)$\Delta\phi^{NL}$ 为

$$\Delta\phi^{NL} = n_2 \cdot I \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot L \tag{12-89}$$

这里的 L 是(器件的)相互作用长度。对一给定材料，即 n_2 给定时，器件所要求的相移可能可简单的通过选择相应的 L 来达到。然而，最大的 L 值为聚合物中的吸收所限制：$\max\{L\}<\alpha^{-1}$。由于 $\alpha=\alpha_0-\beta_2\cdot I$，也就是说，$\alpha$ 不仅含有线性吸收项 α_0 而且也含有非线性(诸如双光子)吸收项 $\beta_2\cdot I$，后者也是强度依赖的，因此，(即使在没有线性吸收 $\alpha_0<\beta_2\cdot I$ 时)我们可以定义品质因数为

$$T_m = 2\lambda\frac{\beta_2}{n_2} \tag{12-90}$$

对于用于非线性方向耦合器的材料，此值必须小于 1。

· p. 389 ·

另一方面，这些参数中的许多都是依赖于波长的。这也就确定了以聚合物体系为基础的光子器件开发中对材料的严格表征和优化的要求。当然作为首要一点的是必须测定其 $\chi^{(3)}$。为此目的的一种实验技术是三次谐波产生(THG)，这将在下节中再提到。感兴趣的问题不仅是电子、热或激发态的贡献，而且特别是在于 $\chi^{(3)}$ 的光谱色散行为。另外，线性和非线性吸收也都必须知道。事实上，目前很有前景的一个思路是在材料中寻找器件性能不为双(或三)光子吸收所限制的光谱窗口。

· p. 590 ·

由于人们感兴趣的是开关时间为 $\tau<0.1$ps 的快速数据处理器件，非线性恢复时间就是极其重要的了。简并四波混频(DFWM)是测定这个时间的实验技术之一，下面也将作简单介绍。我们必须再次指出，除了那些线性和非线性光学参数之外，另一些性质比如稳定性和加工成波导之类器件配置的能力等对于材料能否成功的得到应用也都是同样重要的。最后一节中我们将介绍一个全光开关的光子学概念基本单元的例子——用聚二乙炔制成的方向耦合器。

12.5.3.1　三次谐波产生(THG)

三次谐波产生描述了频率为 ω 的入射光子场通过介质中的非线性极化在 3ω 产生一个相干光场。它直接给出了超快响应时间的电子超极化率。典型的实验是用在合适的基片上制备的聚合物薄膜样品，采用反射或透射几何配置监测来自于基片和膜的贡献。像前面的 SHG 实验一样，转动样品至自由波与束缚波相干叠加就产生了类似于图 12-56 所示 SHG 信号的 Maker 条纹图。如果我们已知基片的三阶电极化率，由实验数据就可得到聚合物材料的三阶电极化率的实部与虚部(或模数与位相)。如果使用合适的激光系统就可在很宽的频率范围内得到这些数据，从而可以寻找没有单、双和三光子共振的光谱窗口。图 12-61 是聚二乙炔的例子(Guo 等，1990)，实验数据表明，$\chi^{(3)}$ 的模数和位相显示强烈的光谱依赖性。图中的实线是由四能级模型求出的聚合物非线性电极化率理论曲线(Guo 等，1992)，可以看出实验与理论相符得很好。

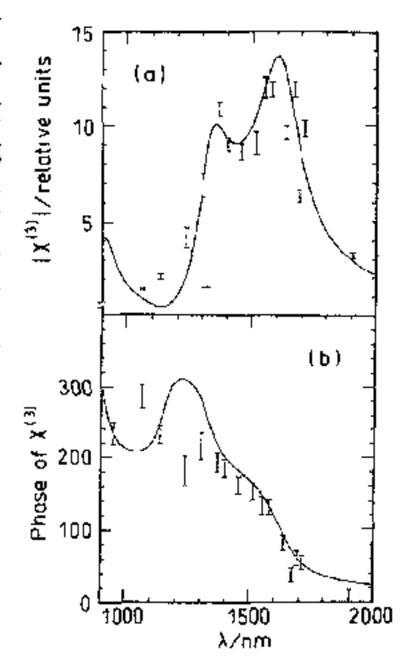


图 12-61　R_1 和 R_2 都是 $(CH_2)_3OCONHCH_2COO(CH_2)_3CH_3$ 的聚二乙炔(图 12-50 中列出的第 2 种聚合物)的 $\chi^{(3)}$ 的模数(a)和位相(b)与基波波长的函数关系。实线是根据四能级模型计算的理论曲线

12.5.3.2　简并四波混频(DFWM)

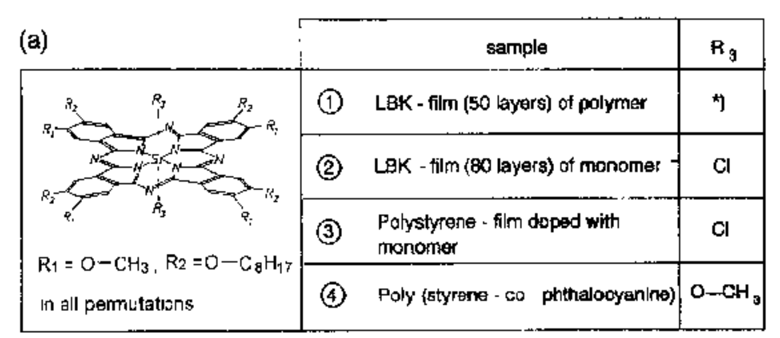
· p. 591 ·

简并四波混频是一种全息技术。实验中输出激光被裂分为三束，其中的两束在薄膜样品中相干而通过在 Kerr 介质中的强度依赖折光指数变化 n_2 来产生位相光栅(折光指数光栅)，而第三束光则作为这个光栅的探针，实验中监测光栅的衍射效率(第四束光!)。如果采用的是短脉冲激光，就可进行时间分辨实验：若相对于两个相干脉冲使第三个脉冲稍延迟，则衍射强度就是光栅

衰减的度量，因此我们就可以得到非常重要的有关非线性恢复时间的信息(通过与已知$\chi^{(3)}$的材料比较也就可以得出它的三阶非线性电极化率)。文献中给出的例子表明，当用60fs的脉冲来实验的话，就可以测出聚合物体系的超快响应时间(Prasad，1991)。

• p.592 •

图12-62总结了一些数据以证实不同生色团之间电子耦合的影响。对不同的酞菁类样品，已经证实：生色团的详细分子结构、在基体中的超分子构筑和所形成的功能材料的线性与非线性光学性质是密切相关的。对这些染料感兴趣的理由在于它们具有极好的光与温度稳定性。图12-62(a)给出了在这些研究中用的一些不同体系的化学结构，其中的体系(4)是酞菁与苯乙烯的共聚物。图12-62(b)和图12-62(c)分别是由在λ≈650nm的DFWM实验得到的吸收光谱和衰减曲线。已经发现，不同体系的结果有很明显的差别(Kaltbeitzel等，1989)。比如，在体系(4)中孤立的酞菁分子给出一个尖锐的吸收谱，它导致瞬态光栅衰减时间非常慢而已超出了实验系统的分辨率。聚集结构的增加使吸收带不均匀增宽并随之减小了瞬态时间(数量级的减小!)。很明显，单个振子之间的电子耦合对生色团体系的线性和非线性响应都是有影响的。所观察的现象中可能包括的不同贡献有：



(a)

	sample	R_3
R_1 = O—CH_3，R_2 = O—C_8H_{17} in all permutations	① LBK - film (50 layers) of polymer	*)
	② LBK - film (80 layers) of monomer	Cl
	③ Polystyrene - film doped with monomer	Cl
	④ Poly (styrene - co - phthalocyanine)	O—CH_3

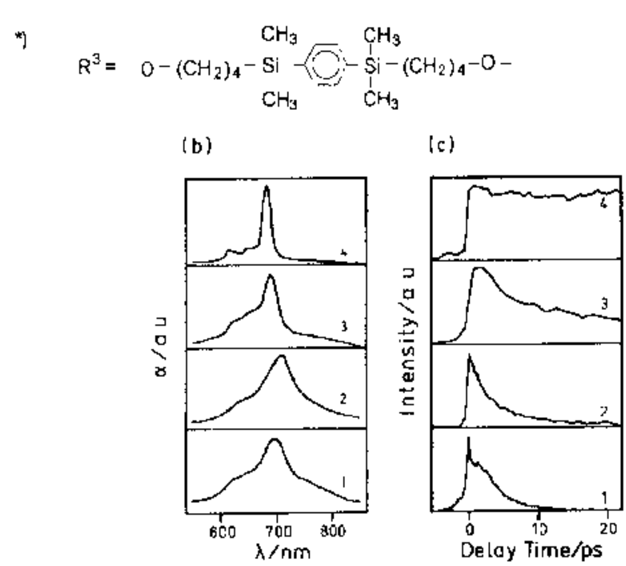


图12-62 (a)酞菁衍生物的化学结构与用于DFWM实验的样品配置，(b)一些酞菁薄膜的吸收谱和(c)瞬态光栅衰减曲线。所用的样品有：(1)50层聚合物样品的LBK膜；(2)染料单体的LBK膜；(3)掺杂了单体的聚苯乙烯；(4)苯乙烯-酞菁共聚物

(i)聚集结构的猝灭使荧光寿命减小;(ii)诸如激子扩散到非照光区引起的能量迁移(Salcedo等,1987);(iii)能量为较低的状态所俘获;(iv)双分子激子的猝灭(Ho和Peyghambarian,1988)等。上面描述的共轭聚合物的响应时间也已假定是与弛豫过程(iii)和(iv)有关的。即使在接近共振时紧束缚电子耦合的延展π共轭经过链内和链间能量迁移而使得这些体系有超快的瞬态时间。

12.5.3.3 全光开关

在这最后一节中我们将涉及一个现在还仍只是理论上可行的问题,也就是(通过$\chi^{(3)}$活性材料的)光控光。已经提出了不同的器件概念,而且其中的一些也已作了试验。一个非常基本的单元是方向耦合器,Townsend等(1989)报道了它的实现。不过在他的报道中由一个输出沟道到另一沟道的输入激光脉冲强度依赖开关应归结于三光子吸收的热效应。最近,Kaneko等(1992)提出了类似的结构,他们指出用100fs的Ti:Al_2O_3激光脉冲在λ=825nm观察到了电子机制的开关行为。使用这么高的脉冲重复频率仍意味着在样品中有相当大的能量积累,因此应作单脉冲实验以确切的显示这些聚合物波导样品的全光开关现象的快电子性质。

12.5.4 光折变聚合物

光折变效应最初是在$LiNbO_3$中得到确认的(Chen,1967)。当由空间调制光照所产生的电荷载流子分离和被俘获而产生一个非均匀的空间电荷分布,所造成的这个内电场经过线性电光效应而调制局部的折光指数,结果是形成一个相位像或照光图案的全息像。因此,光折变材料需要包括有:可光解离产生电荷载流子的功能单元、输运光生电荷直到在某些位置被俘获的输运剂以及可在空间电荷场作用下使折光指数改变的非线性电光活性组分。现在已经提出包括高密度光数据存储、不同的成像加工技术、相共轭和可程序互连在内的许多可能应用(Günter和Huignard,1988)。

· p. 593 ·

聚合物因极好的可加工性和很有潜力的电光系数应是光折变器件的理想材料。而且,功能化聚合物的光电导性因其在复印和激光打印过程中的重要性也已很清楚了(Burland和Schein,1986)。最近第一个光折变聚合物已经报道(Schildkraut,1991;Ducharme等,1991;Tamura等,1993),它确实显示出了非常诱人的前景,因而必将大大促进这个领域的研究工作。

12.6 展　望

聚合物,因其光学性质的可变化范围很大,已确立了它们在现代化生产和技术中的地位。我们的信息社会和下个世纪涌现的光子学技术的需要对于具有特殊可调光学(和其它)性质的高性能聚合物提出了挑战,也提供了机遇。消费产品及信息加工技术中的光数据存储将是一个迅速增长的领域,它要求要使用越来越复杂的材料。与此发展紧密相联系的是一个便宜而又强有力的蓝激光源。目前,蓝固体激光二极管和以红外激光二极管为基础的使用(聚合物)倍频材料的集成器件这两种方案之间正在竞争。一般来说,集成光学在

数据的发射、分配和处理方面的作用将越来越显著，这显然也将依赖于非线性光学材料的改进。

通过交叉学科的共同努力，将使人们可以从分子水平来理解材料的各种参数，为使这一点能得以实现的研究将是现代材料科学与技术中不断遇到的一个挑战性课题。

12.7 致 谢

我要对我的许多合作者和朋友所给予的支持和大量有益的讨论，尤其是 Y. Koike, H. Kuhn, Y. Levy, W. H. Meyer, V. Mizrahi, M. R. Philpott, H. Ringsdof, H. Sasabe, K. Sasaki, G. I. Stegeman, J. Stumpe, J. D. Swalen, C. Urban, G. Wegner, T. Wada 和 J. Yang 等先生所给予的鼓励和对本章写作所作出的贡献，表示诚挚的感谢。我还要特别对我的同事 E. F. Aust, C. Duschl, W. Hickel, H. Motschmann, M. Sawodny, R. Reiter 和 B. Rothenhäusler 表示衷心的谢意。我还要感谢德国研究委员会，联邦研究与技术部以及大众汽车基金和 Leonhard-Lorenz 基金所给予的资助。

12.8 参考文献

Agrawal, G. P., Cojan, C., Flytzanis, C. (1978), *Phys. Rev. B17*, 776.

Allan, D. S., Kubota, F., Marks, T. J., Zhang, T. J., Liu, W. P., Wong, G. K. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 362.

Aust, E., Hickel, W., Knobloch, H., Knoll, W. (1993), *J. Appl. Physics*, in press.

Blodgett, K. B. (1935), *J. Am. Chem. Soc. 57*, 1007.

Born, M., Wolf, E. (1980), *Principles of Optics*. Oxford: Pergamon Press.

Bosshard, C., Küpfer, M., Flörsheimer, M., Günter, P. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 344.

Bowden, M. J. (1988), in: *Adv. Chem. Ser. 218: Electronic and Photonic Applications of Polymers:* Bowden, M. J., Turner, S. R. (Eds.). Washington, DC: Am. Chem. Soc.

Bubeck, C., Kaltbeitzel, A., Lenz, R. W., Neher, D., Stenger-Smith, J. D., Wegner, G. (1989), in: *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ., p. 143.

Bubeck, C., Laschewsky, A., Lupo, D., Neher, D., Ottenbrei, P., Paulus, W., Prass, W., Ringsdorf, H., Wegner, G. (1991), *Adv. Mater. 3*, 54.

Burland, D. M., Schein, L. B. (1986), *Phys. Today, May*, 46.

Burland, D. M., Rice, J. E., Downing, J., Michl, J (1991). *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 184.

Burstein, E., Chen, W. P., Chen, Y. J., Hartstein, A. (1974), *J. Vac. Sci. Technol. 11*, 1004.

Chang, K. (Ed.) (1991), *Handbook of Microwave and Optical Components*, Vol. 4: *Fiber and Electro-optical Components*. New York: John Wiley and Sons.

Chen, F. S. (1967), *J. Appl. Phys. 38*, 3418.

Chen, Y. M., Mandal, B. K., Lee, J. Y., Miller, P., Kumar, J., Tripathy, S. (1991), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 214*. Boston, MA: Mater. Res. Soc., p. 35.

Chopra, P., Carlacci, L., King, H. F., Prasad, P. N. (1989), *J. Phys. Chem. 93*, 7120.

Cresswell, J. P., Tsibouklis, J., Petty, M. C., Feast. W. J., Carr, N., Goodwin, M., Lvov, Y. M. (1990), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III, Proc. SPIE 1337*, 358.

Cross, G. H., Peterson, I. R., Girling, I. R., Cade, N. A., Goodwin, M. J., Carr, N., Sethi, R. S., Marsden, R., Gray, G. W., Lacey, D., McRoberts, A. M., Scrowston, R. M., Toyne. K. J. (1988), *Thin Solid Films 156*, 39.

Ducharme, S., Scott, J. C., Twieg, R. J., Moerner, W. E. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1846.

Duda, G., Schouten, A. J., Arndt, T., Lieser, G., Schmidt, G. F, Bubeck, C., Wegner, G. (1988), *Thin Solid Films 159*, 221.

Dumont, M., Lévy, Y. (1989), in: *Springer Proc. Phys.*, Vol. 36: *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors:* Kobayashi, T. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag, p. 256.

Eich, M., Reck, B., Yoon, D. Y., Willson, C. G., Bjorklund, G. C. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 3241.

Flytzanis, C. (1987), in: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 2: Chemla, D. S., Zyss, J. (Eds.). Orlando, FL: Academic Press.

Franke, H., Festl, H. G., Krätzig, E. (1984), *Colloid Polym. Sci. 262*, 213.

Gadret, G., Kajzar, F., Raimond, P. (1991). *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 266.

Goos, F., Hänchen, H. (1947), *Ann. Physik 1*, 333.

Gordon II, J. G., Swalen, J. D. (1977), *Opt. Commun. 22*, 374.

Groh, W., Lupo, D., Sixl, H. (1989), *Adv. Mater. 101*, 1580.

Grossman, C., Heflin. J. R., Wong, K. Y., Zamani-Khamiri, O., Garito, A. F. (1989), in: *NATO ASI Ser: Appl. Sci.*, Vol. 162: *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers:* Messier, J., Kajzar, F., Prasad, P., Ulrich, D. (Eds.). Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ., pp. 225–245.

Günter, P., Huignard, J.-P. (Eds.) (1988), *Photorefractive Materials and Their Applications*. Berlin: Springer-Verlag.

Guo, D., Mazumdar, S., Stegeman, G. I., Cha, M., Neher, D., Aramaki, S., Touellas, W., Zanoni, R. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 247*. Boston, MA: Mater. Res. Soc., p. 151.

Hénon, S., Meunier, J. (1991), *Rev. Sci. Instrum. 62*, 936.

Herman, W. N., Rosen, W. A., Sperling, L. H., Murphy, C. J., Jain, H. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 206.

Herminghaus, S., Smith, B. A., Swalen, J. D. (1991), *J. Opt. Soc. Am. B8*, 2311.

Hickel, W., Knoll, W. (1990a), *J. Appl. Phys. 67*, 3572.

Hickel, W., Knoll, W. (1990b), *Appl. Phys. Lett. 57*, 1286.

Hickel, W., Kamp, D., Knoll, W. (1989), *Nature 339*, 186.

Hickel, W., Duda, G., Jurich, M., Kröhl, T., Rochford, K., Stegeman, G. I., Swalen, J. D., Wegner. G., Knoll, W. (1990), *Langmuir 6*, 1403.

Ho, Z. Z., Peyghambarian, N. (1988), *Chem. Phys. Lett. 148*, 107.

Hönig, D., Möbius, D. (1991), *J. Phys. Chem. 95* 4590.

Hsiung, H., Rodriguez-Parada, J., Beckerbauer, R (1991), *Chem. Phys. Letters 182*, 88.

Hunsperger, R. G. (1984), *Integrated Optics: Theory and Technology*. Berlin: Springer-Verlag.

Jenekhe, S. A., Osaheni, J. A., Meth, J. S., Van-

herzeele, H. (1992), *Chem. Mater. 4*, 683.

Jerphagnon, J., Kurtz, S. K. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1667.

Jungbauer, D., Reck, B., Twieg, R., Yoon, D. Y., Willson, C. G., Swalen, J. D. (1991), *Appl. Phys. Lett. 56*, 2610.

Kajzar, F. (1992), in: *Guided Wave Nonlinear Optics.* Ostrowsky, D. B., Reinisch, R. (Eds.). Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ.

Kaltbeitzel, A., Neher, D., Bubeck, C., Sauer, T., Wegner, G., Caseri, W. (1989), in: *Electronic Properties in Conjugated Polymers III:* Kuzmany, H., Mehring, M., Roth, S. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag.

Kämpf, G. (1985), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89*, 1179.

Kaneko, A., Ito, A., Kuwabara, T., Sasaki, S., Sasaki, K., Sokoloff, J. P., Wada, T., Sasabe, H. (1992), *Sen-i Gakkai Symp. Preprints B118.*

Knobloch, H., Duschl, C., Knoll, W. (1989), *J. Chem. Phys. 91*, 3810.

Knoll, W. (1991a), *MRS Bulletin XVI*, 29.

Knoll, W. (1991b), *Makromol. Chem. 192*, 2827.

Köhler, W., Robello, D. R., Dao, P. T., Willand, C. S., Williams, D. J. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 9157.

Koike, Y. (1991), *Polymer 32*, 1737.

Kretschmann, E. (1972), *Opt. Commun. 6*, 185.

Kuhn, H., Möbius, D., Bücher, H. (1972), in: *Physical Methods of Chemistry:* Weissberger, A., Rossiter, B. W. (Eds.). New York: John Wiley and Sons.

Ledoux, I., Josse, D., Vidakovic, P., Zyss, J., Hann, R. A., Gordon, P. F., Bothwell, B. D., Gupta, S. K., Allen, S., Robin, P., Chustaing, E., Dubois, J. C. (1987), *Europhys. Lett. 3*, 803.

Lee, D. L. (1986), *Electromagnetic Principles of Integrated Optics.* New York: John Wiley and Sons.

Lenz, R. W., Han, C. C., Stenger-Smith, J. D., Karasz, F. E. (1988), *J. Polymer Sci. A26*, 3241.

Levenson, R., Liang, J., Toussaere, E., Zyss, J. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 251.

Man, H.-T., Yoon, H. N. (1992), *Adv. Mater. 4*, 159.

Maoz, R., Netzer, L., Gun, J., Sagiv, J. (1988), *J. Chem. Phys. 85*, 1059.

Mathy, A., Simmrock, H.-U., Bubeck, C. (1991), *J. Phys. D. Appl. Phys. 24*, 1003.

Messier, J., Kajzar, F., Prasad, P., Ulrich, D. (Eds.) (1989), *NATO ASI Series E: Appl. Sci.*, Vol. 162: *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers.* Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ.

Meyer, W. H., Pecherz, J., Mathy, A., Wegner, G. (1991), *Adv. Mat. 3*, 153.

Miller, R. D., Michl, J. (1989), *Chem. Rev. 89*, 1359.

Möhlmann, G. R., Horsthuis, W. H. G., McDonach, A., Copeland, M. J., Duchat, G., Fabre, P., Diemer, M. B. J., Trommel, E. S., Suyten, F. M. M., Van Tomme, E., Baquero, P., Van Daele, P. (1990), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III, Proc. SPIE 1337*, 215.

Muto, S., Ito, H. (1992), *Sen-i Gakkai Symp. Preprints, B-17.*

Muto, S., Seki, N., Ichikawa, S., Ito, H. (1991), *Opt. Commun. 81*, 273.

Neher, D., Kaltbeitzel, A., Wolf, A., Bubeck, C., Wegner, G. (1990), in: *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics:* Bredas, J. L., Chance, R. R. (Eds.). Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ.

Norwood, R. A., Khanarian, G. (1990), *Electron. Lett. 26*, 2105.

Page, R. H., Jurich, M. C., Reck, B., Sen, A., Twieg, R. J., Swalen, J. D., Bjorklund, G. C., Willson, C. G. (1990), *J. Opt. Soc. Am. B7*, 1239.

Pearson, J. M. (1988), in: *Adv. Chem. Ser. 218: Electronic and Photonic Applications of Polymers:* Bowden, M. J., Turner, S. R. (Eds.). Washington, DC: Am. Chem. Soc.

Penner, T. L., Armstrong, N. J., Willand, C. S., Schildkraut, J. S., Robello, D. R. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 377.

Prasad, P. N. (1991), *Polymer 32*, 1746.

Prasad, P. N., Williams, D. J. (1991), *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers.* New York: John Wiley and Sons.

Raether, H. (1977), in: *Physics of Thin Films*, Vol. 9: Hass, G., Francome, M. H., Hoffmann, R. W. (Eds.). New York: John Wiley and Sons.

Raether, H. (1988), in: *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 111: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings.* Berlin: Springer-Verlag.

Reiter, R., Motschmann, H., Orendi, H., Nemetz, A., Knoll, W. (1992), *Langmuir 8*, 1784.

Roberts, G. (Ed.) (1990), *Langmuir–Blodgett Films.* New York: Plenum Press.

Rothenhäusler, B., Knoll, W. (1988), *Nature 332*, 615.

Rustagi, K. C., Ducuing, J. (1974), *Opt. Commun. 10*, 258–261.

Salcedo, J. R., Siegmann, A. E., Dlott, D. D., Fayer, M. D. (1987), *Phys. Rev. Lett. 41*, 131.

Sagiv, J. (1980), *J. Am. Chem. Soc. 102*, 92.

Saleh, B. E. A., Teich, M. C. (1991), *Fundamentals of Photonics.* New York: John Wiley and Sons.

Sasabe, H., Wada, T., Hosoda, M., Ohkawa, H., Hara, M., Yamada, A., Garito, A. F. (1990), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III, Proc. SPIE 1337*, 62.

Sasaki, K. (1992), *Sen-i Gakkai Symp. Preprints B-92.*

Sawodny, M., Stumpe, J., Knoll, W. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 1927.

Sawodny, M., Schmitt, A., Stamm, M., Knoll, W., Urban, C., Ringsdorf, H. (1992), *Thin Solid Films 210/211*, 500.

Schildkraut, J. (1991), *Appl. Phys. Letters 58*, 340.

Schrader, S., Koch, K. H., Mathy, A., Bubeck, C., Müllen, K., Wegner, G. (1991), *Prog. Colloid Polym. Sci. 85*, 143.

Shen, Y. R. (1984), *The Principles of Nonlinear Optics.* New York: John Wiley and Sons.

Shuto, Y., Amano, M., Kaino, T. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 111.

Simmrock, H.-U., Mathy, A., Dominguez, L., Meyer, W. H., Wegner, G. (1989), *Angew. Chem. Adv. Mat. 101*, 1148.

Singer, K. D., Kuzyk, M. G., Sohn, J. E. (1987), *J. Opt. Soc. Am. B4*, 968.

Singer, K. D., Sohn, J. E., King, L. A., Gordon, H. M., Katz, H. E., Dirk, C. W. (1989), *J. Opt. Soc. Am. B6*, 1339.

Spinke, J., Yang, J., Wolf, H., Liley, M., Ringsdorf, H., Knoll, W. (1992), *Biophys. J. 63*, 1667.

Stegeman, G. I., Stolen, R. H. (1989), *J. Opt. Soc. Am. B6*, 652.

Stegeman, G. I., Seaton, C. T., Zanoni, R. (1987), *Thin Solid Films 152*, 231.

Swalen, J. D. (1986), *J. Mol. Electron. 2*, 155.

Swalen, J. D., Tacke, M., Santo, R., Rieckhoff, K. E., Fischer, J. (1978), *Helv. Chim. Acta 61*, 960.

Swalen, J. D., Bjorklund, G. C., Ducharme, S., Fleming, W., Herminghaus, S., Jungbauer, D., Jurich, M., Moerner, W. E., Reck, B., Smith, B. A., Twieg, R., Willson, C. G., Zentel, R. (1991), in: *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics:* Messier, J., Kajzar, F., Prasad, P., Ulrich, D. (Eds.). Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publ., p. 433.

Swalen, J. D., Fleming, W., Jurich, M., Moerner, W. E., Smith, B. A., Herminghaus, S., Bjorklund, G. C. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 228*. Boston, MA: Mater. Res. Soc., p. 101.

Tamir, T. (Ed.) (1979), *Topics in Applied Optics*, Vol. 7: *Integrated Optics*. Berlin: Springer-Verlag.

Tamura, K., Padias, A. B., Hall, H. K., Jr., Peyghambarian, N. (1993), *Appl. Phys. Lett.*, in press.

Teng, C. C., Man, H. T. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 1734.

Tien, P. K. (1969), *Rev. Mod. Phys. 49*, 361.

Tillmann, N., Ulman, A., Penner, T. L. (1989), *Langmuir 5*, 101.

Tomono, T., Nishikata, Y., Pu, L. S. (1992), *Sen-i Gakkai Symp. Preprints B-102*.

Townsend, P. D., Jackel, J. L., Baker, G. L., Shelburne III, J. A., Etemad, S. (1989), *Appl. Phys. Lett. 55*, 1829.

Ushioda, S., Sasaki, Y. (1983), *Phys. Rev. B27*, 1401.

Verbiest, T., Persoons, A., Samyn, C. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 353.

Williams, D. J. (1987), in: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals:* Chemla, D. S., Zyss, J. (Eds.). Orlando, FL: Academic Press.

Wolter, H. (1956), in: *Handbuch der Physik:* Flügge, S. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Wu, J. W., Valley, J. F., Stiller, M., Ermer, S., Binkley, E. S., Kenney, J. T., Lipscomb, G. F., Lytel, R. (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE 1560*, 196.

Zernicke, F., Midwinter, J. E. (1973), *Applied Nonlinear Optics*. New York: John Wiley and Sons.

Zhao, M. T., Singh, B. P., Prasad, P. N. (1988), *J. Chem. Phys. 89*, 5535–5541.

Zyss, J. (1985), *J. Mol. Electron. 1*, 2.

一般阅读资料

Bowden, M. J., Turner, S. R. (Eds.) (1988), *Electronic and Photonic Applications of Polymers*, Advances in Chemistry Series, Vol. 218. Washington, DC: ACS.

Emerson, J. A., Torkelson, J. M. (Eds.) (1991), *Optical and Electrical Properties of Polymers*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 214. Pittsburgh, PA: MRS.

Kai Chang (Ed.) (1991), *Fiber and Electro-Optical Components*, Vol. 4 of *Handbook of Microwave and Optical Components*. New York: Wiley.

Kämpf, G. (1985), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89*, 1179.

Knoll, W. (1991), *Mater. Res. Bull. 16*, 29.

Prasad, P. N., Williams, D. J. (1991), *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: Wiley.

Raether, H. (1988), *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 111. Berlin: Springer.

Roberts, G. G. (Ed.) (1990), *Langmuir–Blodgett Films*. New York, Plenum.

Saleh, B. E. A., Teich, M. C. (1991), *Fundamentals of Photonics*. New York: Wiley.

Singer, K. D. (Ed.) (1991), *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV*, Proc. SPIE 1560.

13　高性能聚合物纤维

Hao Jiang

Lawrence Associates Incorporated, Dayton, OH, U. S. A.

W. Wade Adams

Materials Directorate, Wright Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH, U. S. A.

Ronald K. Eby

Institute of Polymer Science, University of Akron, Akron, OH, U. S. A.

（陈晶　范庆荣　译　沈静姝　校）

目录

符号与缩语表

f	Hermans-Stein 取向因子
l_0	纤维的测试长度
m	Weibull 模量
M_w	分子量
P	累计破坏概率函数
T_g	玻璃化转变温度
T_m	熔化温度
T_{NI}	各向同性相-向列相转变温度
$[\eta]$	特性粘数
σ	应力
σ_0	Weibull 模型的归一化因子
ABA	对-乙酸基苯甲酸
ABP	对,对-乙酸基联苯
AFM	原子力显微镜
ANA	乙酸基萘甲酸
AS	初纺
BF	亮区
CSA	氯磺酸
CTE	热膨胀系数
DABDO	4,6-二氨基-1,3-二苯酚的二氢氯化物
DABDT	2,5-二氨基-1,4-二苯硫酚的氢氯化物
DF	暗区
DMSO	二甲基亚砜
DP	聚合度
ED	电子衍射
FESEM	场致发射扫描电子显微镜
GPC	凝胶色谱
HMPA	六甲基磷酰胺
HPF	高性能纤维
HPOPF	高性能有机聚合物纤维

HREM	高分辨率电子显微镜
HT	热处理
IA	间苯二酸
LM	光学显微镜
MSA	甲磺酸
MTM	微张力测试仪
NMP	*N*-甲基吡咯烷酮
PAN	聚丙烯腈
PBZO	聚对苯苯并二噁唑
PBZT	聚对苯苯并二噻唑
PDA	聚丁二炔
PE	聚乙烯
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
PGA	聚羟基乙酸
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
POM	聚甲醛
PP	聚丙烯
PPA	多磷酸
PPD	对苯二胺
PPTA	聚对苯二甲酰对苯二胺
PSF	聚砜
PVA	聚乙烯醇
SAED	选区电子衍射
SAXS	小角 X 射线散射
SEM	扫描电子显微镜
SSF	喷头拉伸比
STM	扫描隧道显微镜
SWAXS	同步广角 X 射线散射
TA	对苯二酸
TCl	对苯二酰氯
TDT	热变形温度
TEM	透射电子显微镜
TFA	三氟乙酸
TGA	热失重分析
THF	四氢呋喃
TLCP	热致液晶高分子
TMA	热机械分析
UHMW	超高分子量
UV	紫外
WAXS	广角 X 射线散射

• p. 600 •

13.1 引　　言

“文明的发展会受到所用材料的促进或制约”

Sir George Padget Thompson

13.1.1 高性能聚合物纤维的定义

高性能纤维(HPFs)具有优异的机械性能和其它卓越的特性，如热稳定性、耐化学性、电性能以及独特的生物特性。其原料可以分为两类：无机聚合物和有机聚合物。无机类的代表主要有碳纤维，硼纤维，碳化硅(SiC)，高强度玻璃纤维，氧化铝(Al_2O_3)及氧化铝-钛合金纤维。典型的高性能有机聚合物纤维(HPOPFs)包括：芳香聚酰胺类纤维，如各种Kevlar牌号的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)，包括Kevlar 29，Kevlar 49和Kevlar 149；芳香族杂环聚合物纤维，如聚对苯苯并二噻唑(PBZT)和聚对苯苯并二噁唑(PBZO)；芳香族聚酯，如Vectran牌号的聚酯-多芳基化合物纤维；具有伸直链的超高分子量PE纤维，如Spectra牌号的Spectra 900和Spectra 1000（表13-1）。由于高性能纤维种类的多样性，很难给它下一个确切的定义。事实上人们已经给它取了很多名字，如“高科技纤维”，“强力纤维”，“超级纤维”等等。本章我们主要讨论高性能有机聚合物纤维。碳纤维及其它无机高性能纤维将在第13卷进行详细讨论。

表 13-1　纤维性能

材料 (纤维)	抗拉模量 (GPa)	抗拉强度 (GPa)	压缩强度 (GPa)	密度 (g/cm^3)
钢	200	2.8	—	7.8
铝合金	71	0.6	—	2.7
钛合金	106	1.2	—	4.5
氧化铝	350~380	1.7	6.9	3.7
硼	415	3.5	5.9	2.5~2.6
碳化硅	200	2.8	3.1	2.8
S-玻璃	90	4.5	>1.1	2.46
沥青基碳纤维聚丙烯腈	725	2.2	0.48	2.15
基碳纤维	585	3.8	1.67	1.94
芳香聚酰胺 Kevlar 49	125	3.5	0.39~0.48	1.45
芳香聚酰胺 Kevlar 149	185	3.4	0.32~0.46	1.47
聚对苯苯并二噻唑	325	4.1	0.26~0.41	1.58
聚对苯苯并二噁唑	360	5.7	0.2~0.4	1.58
伸直链聚乙烯纤维 1000	172	3	0.17	1.0
聚酯-多芳基化合物纤维	65	2.9	—	1.4
芳香族共聚聚酰胺	70	3.0	—	1.39
尼龙	6	1.0	0.1	1.14
纺织用 PET	12	1.2	0.09	1.39

• p. 601 •

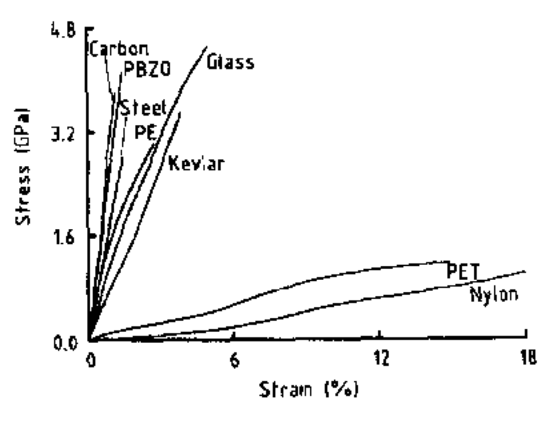


图 13-1　各种纤维的应力 应变曲线

有机聚合物纤维具有许多独特的优异性能，显著优于尼龙和聚酯等传统纺织纤维(图13-1)。在众多的纤维材料中，HPOPFs 以其高刚性、高强度及低密度在比强度和比模量等单位质量性能上显示了强大的竞争力(图13-2)。这些单位质量性能定义为强度或模量除以密度。表 13-2 列出了单位换算关系。HPOPFs 其它特性在不同的纤维之间略有差别，主要包括良好的耐化学、耐腐蚀、耐潮、耐高温和介电性能，易加工和(某些时候的)低成本。除此以外，高性能还表现为独特的生物

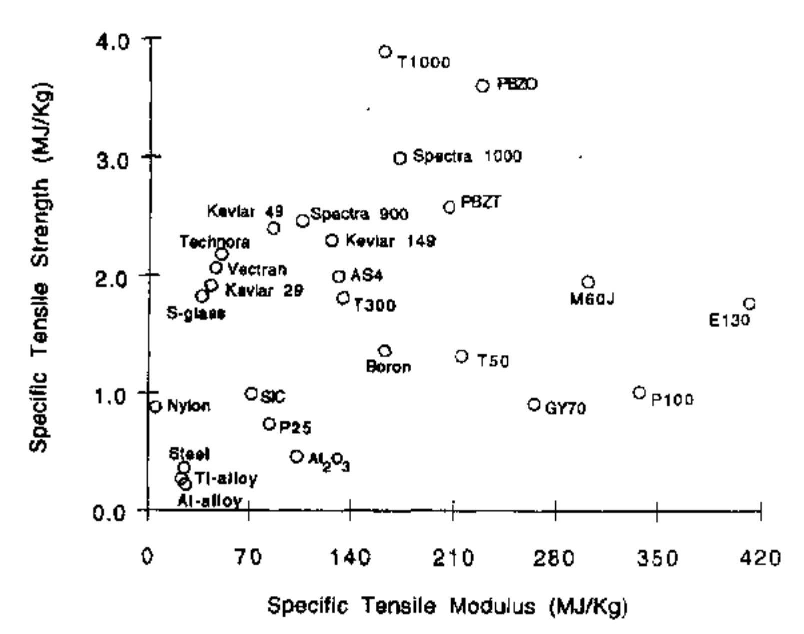


图 13-2　各种纤维的比拉神强度-比拉伸模量图

表 13-2　单位换算[a]

	g/d	g/Tex	kg/mm²	dynes/cm²	Pa	lb/in²
g/d	1	0.111	$\rho\times 8.995$	$\rho\times 8.818\times 10^{8}$	$\rho\times 8.818\times 10^{7}$	$\rho\times 1.281\times 10^{4}$
g/Tex	9.000	1	$\rho\times 80.96$	$\rho\times 7.936\times 10^{9}$	$\rho\times 7.936\times 10^{8}$	$\rho\times 1.152\times 10^{5}$
kg/mm²	$\frac{0.111}{\rho}$	$\frac{0.0121}{\rho}$	1	9.803×10^{8}	9.803×10^{7}	1.281×10^{4}
dynes/cm²	$\frac{1.134}{\rho}\times 10^{-9}$	$\frac{1.260}{\rho}\times 10^{-10}$	1.019×10^{-8}	1	0.1	6.889×10^{4}
Pa	$\frac{1.134}{\rho}\times 10^{-8}$	$\frac{1.260}{\rho}\times 10^{-9}$	1.019×10^{-8}	10	1	1.451×10^{-4}
lb/in²	$\frac{7.013}{\rho}\times 10^{-5}$	$\frac{8.681}{\rho}\times 10^{-6}$	7.013×10^{-4}	6.889×10^{4}	6.889×10^{3}	1

a ρ 为纤维密度(g/cm³).

性质，如抗生物降解，能制成具有选择透过性的中空纤维，并可作为药物载体。HPOPFs 的发展已经开创了新一代材料。它们使许多现代乃至将来的高科技产品成为可能，并制成应用于航天工业的先进复合材料。含有高性能聚合物纤维的复合材料具有强度高、重量轻的特点（飞机的结构重量每减轻 1kg，便可在它的使用寿命期间节省几百美元；而对于航天飞机，则将节省上万美元）(Adams 和 Eby，1987)，因此，产品的性能以及成本效益都将受益于这种材料的广泛使用。

· p. 602 ·

13.1.2 高强度与高模量聚合物纤维的理想结构

迄今为止的研究集中在高性能纤维的一维结构，即线性分子链聚合物。Staudinger 勾画出“连续结晶”模型，并在 19 世纪 30 年代早期预言了理想结晶的聚合物结构（图 13-3）(Staudinger，1932)。他提出的结晶模型与目前高性能聚合物纤维的理想结构一致：所有分子链完全伸直，形成没有或几乎没有链末端缺陷的结晶。所有分子高度取向，紧密排列在晶格中，形成自由能最低的结构。由此纤维的模量可以接近晶体的模量，并接近分子链固有的刚性。

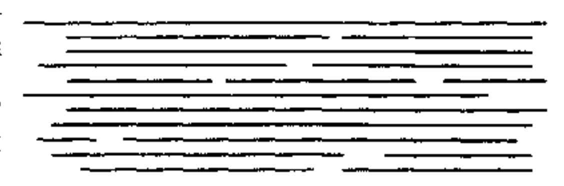


图 13-3 Staudinger 的聚合物“连续结晶”示意图

· p. 603 ·

表 13-3 各种化学键的键能

键	键能 (kcal/mol)
C—C	83
C=C	146
C≡C	200
C—O	86
C—N	73
C=N	147
C—S	65
C=S	128

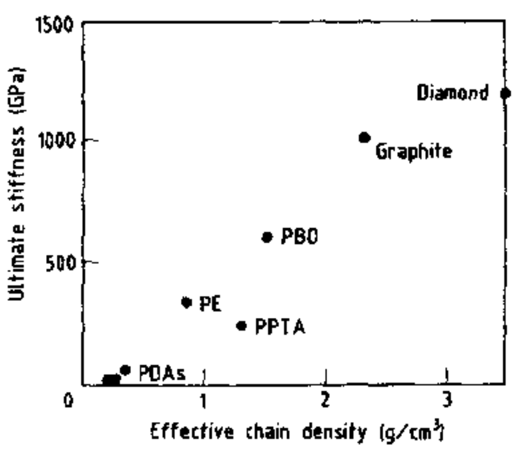


图 13-4 计算得出的不同材料的轴向模量与有效密度的关系（只考虑主链原子的质量）(Donald 和 Windle，1992)

因此，作为高性能纤维原料的聚合物必须满足以下四个条件：分子主链上的化学键必须足够强且刚硬；分子量要足够大以保证形成长分子链；分子构象应是线型（或接近线型）；分子链交叉部分应很小。表 13-3 列出了不同化学键的键能。聚乙烯，反式聚乙炔和多烯是三个很好的例子，因为它们的键角分别是 112°，122°和 180°（多烯的 sp-sp 轨道成键是完全线型的），并且碳原子间的键长依次递减，键能依次递增（见表 13-3）。图 13-4 是理论轴向模量[聚丁二炔(PDAs)，金刚石和石墨的测定值]对有效密度作图。聚合物的有效密度定义为主链原子部分的密度(Donald 和 Windle，1992)。例如，PE 的有效密度等于真实

密度×24/28，24/28代表每一重复单元(—CH_2—CH_2—)$_n$中主链部分原子占总分子量的百分比。如图13-4所示，PE，PPTA和PBZO的极限刚度计算值以及PDAs，金刚石和石墨的测定值(在基础平面内)几乎处于一条直线，这表明主链原子的堆砌密度会影响纤维的极限刚度(Donald和Windle，1992)。因此，由合适的原料，通过优化的加工过程制得结构高度有序的聚合物纤维，从而使其结构和性能都接近理想模型，这是高强度/刚度纤维所要达到的目标。

13.1.3 高性能聚合物纤维发展历史的回顾

纤维生产技术有悠久的历史，最初的纤维是从丰富的天然产物中得到的。这些天然产物可以分为三类：植物(纤维素)，例如亚麻和棉花；动物(蛋白质)，如蚕丝和羊毛；矿物，如石棉和一些金属丝。自然界中还存在许多能够制造极细有机纤维的生物，如蜘蛛(丝)。六千年前的古埃及最早出现了由亚麻植物制造亚麻织物的记录。公元前3000年，随着蚕(*Bomby xmori*)的培育，蚕丝开始引起中国皇室的注意。几千年前的印度人也开始用金线装饰莎丽(Delmonte，1985)。19世纪，人们开始从纤维素衍生物，如硝酸纤维素的溶液中纺丝。对天然材料进行改良，是合成纤维发展迈出的第一步。在20世纪早期粘胶嫘萦，醋酸纤维素和其它材料也得到发展。

表13-4 有关高性能合成纤维的文献调查

方法	纤维	文献
固态挤出	PE	Southern和Porter(1970)
液晶纺丝	Kevlar	Kwolek (1972)
表面生长	PE	Pennings等(1972)
超高倍拉伸	PE	Capaccio和Ward (1974)
区域拉伸	Nylon，PET	Kunugi等(1979)
凝胶纺丝	PE	Smith和Lemstra(1980 b)
液晶纺丝	PBZT	Allen等(1981 b)
微波加热拉伸	POM	Nakagawa等(1983)
固态聚合	PDAs	Galiotis和Young (1983)
高压热拉伸	POM	Ishida(1987)
反应粉体二步拉伸	PE	Kanamoto等(1987)

• p. 604 •

19世纪30年代，由于Carothers开创性的工作，Dupont将尼龙纤维引入人类生活。从此，科学家们开始开发高性能纤维，用以制造机械性能更加优良、重量更轻的产品，希望它们能够代替天然或金属制品。航天工业对用于增强复合材料的纤维的需求，无疑为新型聚合物纤维的发明提供了强大的动力。纤维材料的发展过程是相当缓慢的。DuPont推出了Kevlar产品，为这一领域带来革命性的突破，才使得纤维材料在七八十年代得以迅猛发展。在表13-4中，按发表的时间顺序列出了一些报道新的纤维加工技术及新型高性能聚合物纤维的作者和文献。因为许多公司开发的新型加工工艺还未公开或最近才得以公开，所以这里所列举的文献报道只能作为高性能纤维发展的一个实例，如图13-5所示。在过

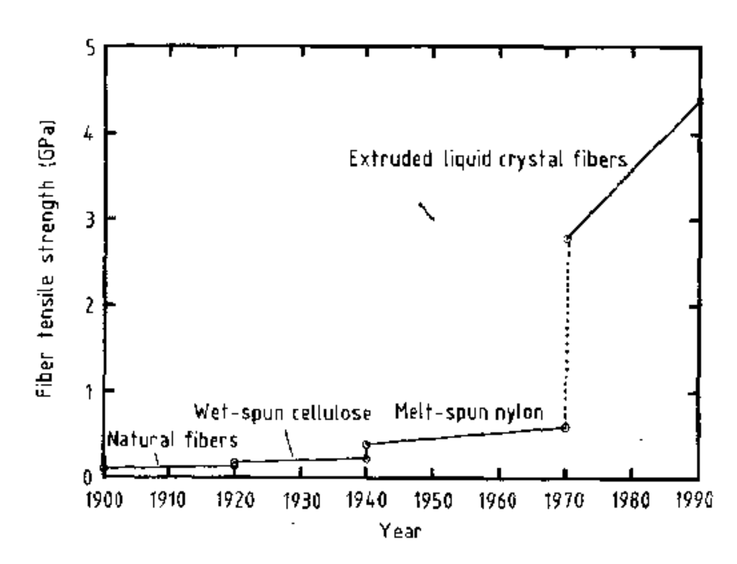


图 13-5　在过去 90 年中典型的商品化纤维的强度发展情况(根据 National Materials Advisory Board,1992)

去的 20 年中,相对于一些性能已基本保持不变的无机纤维,如碳纤维和硼纤维,聚合物纤维在强度上表现出极大程度的改善。今天,许多高性能纤维已经商业化,它们的性能大大优于金属纤维,并且可以和最好的无机纤维相媲美。

目前主要通过两种途径制备 HPOPFs:

(1)对柔性或半柔性的聚合物可以使用凝胶纺丝等新技术。由此制得的纤维分子链充分伸直,形成沿纤维轴方向高度取向的结晶(Pennings,1977;Smith 和 Lemstra,1980a,b;Lemstra 等,1986;Hoogsteen 等,1988 a,b;Igachi 和 Kyotoni,1990)。

(2)对于刚性或半刚性的聚合物,由于其分子骨架中有刚性的芳杂环结构,可以通过液晶纺丝溶液,使用干喷湿纺纺丝技术制得高取向高结晶的纤维。对于这些各向异性的聚合物,也可以用熔融或溶液纺丝,然后通过高倍牵伸及热处理制得高性能的纤维(Watt 和 Perov,1985;Adams 和 Eby,1987;Ohta 等,1988;Yang,1989;Yamada,1991;National Materials Advisory Board,1992)。

• p. 605 •

13.2　纤 维 加 工

由于新型纺丝原料的涌现和纤维加工技术的进步,聚合物纤维的性能不断提高(图 13-5)。第 18 卷将对纤维加工方法进行详细论述。我们可以用线型柔性高分子通过凝胶纺丝法纺丝,也可以用液晶高分子通过熔融纺丝或干喷湿纺纺丝技术制备新型的几乎完全取向的纤维。加工方法的选择很大程度上依赖于聚合物的溶液性质和熔体性质。例如,刚性聚合物的凝胶牵伸能力差,所以不适用凝胶纺丝法。同样,对于不能形成液晶溶液或不能熔融的半刚性聚合物可将它制成各向同性的溶液,通过高温牵伸制得高性能纤维。因此聚合物的结构决定了纤维加工方法的选择。

13.2.1 柔性与半柔性聚合物的凝胶纺丝

如第4章所述，本世纪七八十年代 Pennings(Pennings 等，1972；Pennings，1976)首先提出了用溶液纺丝制备柔性链聚乙烯高性能纤维的概念。随后 Smith 和 Lemstra(Smith 和 Lemstra，1980a，b)对此进行了改进，引入凝胶抽丝法。由于线型分子链平行于纤维轴排列，凝胶纺丝 PE 纤维的拉伸强度和模量分别可以达到 7GPa 和 200GPa(Ward，1985a，b)。这一技术为从柔性链聚合物制备高强度高模量纤维开创了一条新路线。80年代，人们主要致力于凝胶纺丝技术的工业化。至今已有三种品牌的商品化伸直链 PE 纤维被引入全球市场。它们分别是 Allied-Signal 公司的 Spectra，DSM-Toyo 公司的 Dyneema 和 Mitsui 公司的 Tekmilon(Chang 和 Weedon，1986；C & E News，1987)。目前人们对凝胶纺丝领域的兴趣不断增长，并开始研究将此技术应用于其它柔性或半柔性链的聚合物，如尼龙，聚丙烯(PP)，聚乙烯醇(PVA)等，制造高性能纤维(EP 83108258；EP84114872；Peguy 和 Manley，1984；Takahashi 等，1991a，b)。

• p. 606 •

在所谓的聚乙烯"凝胶纺丝"中，关键步骤是将超高分子量的 PE(M_w>1 000 000)溶于适当的溶剂，如石蜡，二甲苯，萘或十氢化萘等，制成低浓度溶液。当超高分子量 PE 的稀溶液从喷丝头中挤出，首先经空气狭缝淬火冷却，然后经过冷却浴，形成热力学性质可逆的凝胶。由于聚合物稀溶液中的分子链非常长，分子间会发生缠结，并且在凝胶形成过程中能够保持分子间的缠结。非常有趣的是，即使在去掉溶剂以后，凝胶仍能被高倍拉伸。这是由于冷却过程中，初纺(AS)纤维中会产生包裹大量溶剂的局部的折叠链片层，因此初纺纤维可以保持凝胶的物理形态，即以结晶部分作为交联点的溶涨的网络结构，如图13-6所示(Ward，1987)。在牵伸过程中，分子间的缠结作为临时的物理交联，产生巨大的作用。初纺纤维的这一特点使得它可以被拉伸至极高的倍数，甚至可以达到200倍。其最

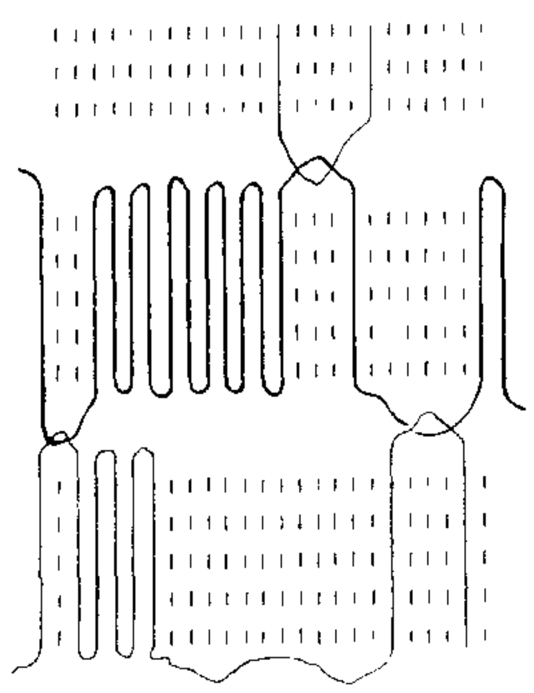


图 13-6　凝胶状纤维的结构模型(Ward，1987)

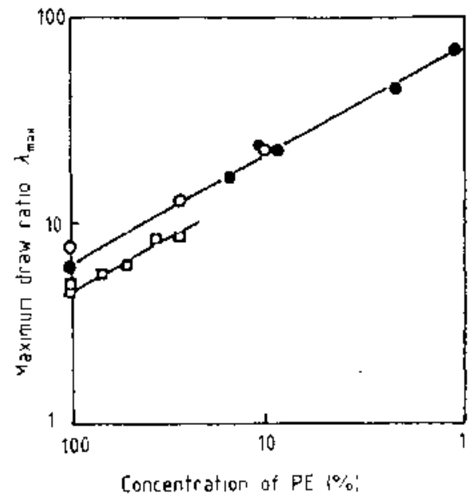


图 13-7　在120℃(○)和室温(□)条件下超高分子量聚乙烯(UHMW PE)的最大拉伸倍数与纺丝溶液浓度的关系(Iguchi 和 Kyotani)

大拉伸倍数与分子缠结点间的距离，即"交联密度"和溶液浓度紧密相关（图 13-7）（Smith 和 Lemstra，1980a，b；Iguchi 和 Kyotani，1990）。在对初纺纤维进行热拉时，折叠链片层逐渐变成光滑的原纤。图 13-8 表示了"超高倍拉伸"（一般大于 20 倍）的纤维结构（Ohta 等，1988）。在这样的纤维结构中，伸直链晶区的排列会被一些无序的区域打乱，这往往是由于分子链间的拓扑缠结造成的结晶缺陷所致。而相邻晶区被认为是由穿越无序区域的绷紧的系带分子相连（Penning 等，1991；Agosti 等，1992）（见第 7 章），这种结构使得纤维具有高强度和高模量。综上所述，所谓的凝胶纺丝实际上是溶液纺丝和凝胶牵伸的过程。

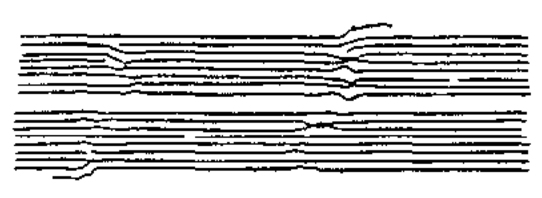


图 13-8 超高分子量聚乙烯（UHMW PE）超高倍拉伸纤维的结构模型（Ohta 等，1988）

• p. 607 •

在典型的凝胶纺丝工艺中使用超高分子量（一般为 5～7 百万）聚乙烯的石蜡油溶液，将其挤出后通过一个空气狭缝，进入正己烷冷却浴。图 13-9 是凝胶纺丝工艺的流程示意图。将初纺纤维在真空中干燥，然后在充满硅油的管子中高温牵伸，温度梯度约为 100～150℃，最大拉伸倍率一般为 30～100（Barham 和 Keller，1985；Ohta 等，1988；Hoogsteen 等，1988a，b；Iguchi 和 Kyotani，1990）。尽管聚合物的价格低廉，但溶剂回收再生的费用和控制低速纺丝与牵伸的需要均使其成本达到与其它高性能纤维相仿的水平（National Materials Advisory Board，1992）。

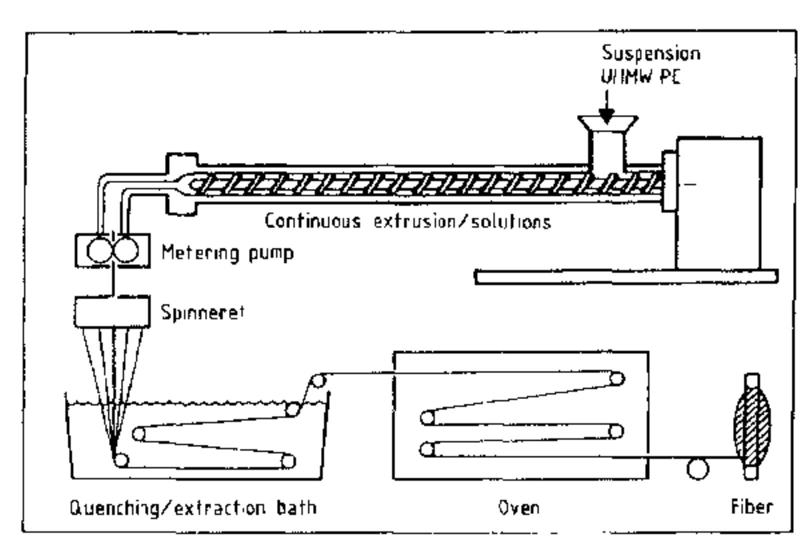


图 13-9 凝胶纺丝工艺示意图（Lemstra 等，1986）

13.2.2 热致液晶高分子的熔融纺丝

在纤维原料聚合物的分子骨架上引入芳、杂环而形成刚硬的分子链，也是一条改善纤维的机械性能和热性能，并成功获得商业化的途径。

从 20 世纪 50 年代起，人们已合成了多种新型聚合物并将其加工成高性能的纤维，特别是芳香聚酯的利用。这类聚合物的一个显著特点是，熔体在一定温度范围内可以形成液晶态，无需加入溶剂。这样的聚合物被称为热致液晶高分子（TLCP），我们可以利用方便

易行的熔融纺丝技术将其加工成高性能的产品。一般来说，这类聚合物的熔点约在300～400℃，接近其各向同性相-向列相转变温度(T_{NI})。但是，由于它们在高温容易降解且熔体的延展性差，所以只有极少的芳香聚酯类聚合物适于加工成纤维(Yang，1989；MacDonald，1991)。

• p. 608 •

所有已商业化的热致液晶共聚多酯均由缩聚反应制得，它们大致分为三类(Kyotani，1990)。第一类有较低的熔点，热变形温度(TDTs)约在60～120℃。Kodak公司生成的聚酯X7G便是一例，它是全球市场上出现的第一种热致液晶纤维。聚酯X7G的熔点(T_m)为230℃，是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与对-乙酸基苯甲酸(ABA)的共聚物。共聚单体PET与ABA的组成比为40∶60到20∶80。X7G的化学合成反应如下：

$$\left[-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right] + \left[CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH\right] \xrightarrow{-CH_3COOH}$$

PET　　ABA

$$\left[\left(-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-\right)_x\left(-O-C_6H_4-CO-\right)_y\right]_n$$

X7G

以Hoechst Celanese公司生产的Vectran为代表的第二类热致液晶高分子(TLCPs)具有中等的熔点温度，热变形温度(TDTs)约为180～240℃。Vectran是一种聚酯-多芳基化合物纤维，T_m约为270℃。共聚单体的组成比ANA(乙酸基萘甲酸)∶ABA约为30∶70，其合成方法如下：

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_{10}H_6-COOH + \left[CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH\right] \xrightarrow{-CH_3COOH}$$

ANA　　ABA

$$\left[\left(-OC-C_{10}H_6-O-\right)_x\left(-OC-C_6H_4-O-\right)_y\right]_n$$

Vectran

第三类TLCPs熔点高，TDTs约为250～350℃。这一类的代表是Ekonol，它是由Carborundum公司研制开发并由Sumitomo Chemical公司和Nippon Exlan公司生产的，其熔点可达400℃以上。原料聚合物的合成方法如下：

$$CH_3-CO-O-C_6H_4-C_6H_4-O-CO-CH_3 + HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH +$$

ABP　　TA

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \left[CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH\right] \xrightarrow{-CH_3COOH}$$

IA　　ABA

$$\left[\left(-O-C_6H_4-CO-\right)_x\left(-O-C_6H_4-C_6H_4-O-\right)_y\left(CO-C_6H_4-CO-\right)_z\right]_n$$

Ekonol

其共聚单体的组成比(ABP：TA：IA：ABA)为5：4：1：10,其中ABP代表对,对-乙酸基联苯;TA为对苯二酸;IA为间苯二酸。

·p.609·

与传统的PET熔融纺丝相似,先用水、乙醇或丙酮清洗聚合物以除去杂质。然后加热至相转变温度T_M约300～400℃,使其形成热致液晶的纺丝熔体,特性粘数为1.5～3dl/g。熔体于280～350℃的高温下从喷丝孔挤出,纺速控制在每分钟几百至几千米。初纺纤维还需在高温条件(一般约为250～300℃)下加热处理几个小时,这要比传统工艺中的退火时间长很多。在这一过程中伴随着固相聚合反应发生,这对于提高纤维的强度有重要意义。纺丝和热处理条件对纤维的形成和质量起着至关重要的作用,这些加工条件大多源于生产经验。熔融纺丝的温度必须高于晶态到向列型液晶的转变温度,以保证液晶相的形成。纤维的加工温度越高,熔体的降解速度越快;但加工温度越低,熔体粘度越大,越不易加工。同时,聚合物分子量的控制也具有特别重要的意义。增加分子量将引起熔体粘度的急剧增大,甚至会导致加工过程受阻。因此用于熔融纺丝的热致液晶高分子的上限分子量往往较低,使纤维的抗张强度降低。但是这些纤维在热处理过程中会发生固态聚合反应,分子量得以大幅度的提高,从而提高纤维的抗拉强度。所以这种加工工艺较传统工艺需要更长的热处理时间。研究表明,纤维经过热处理后,在原有的原纤之间出现了新的连接,但所有的原纤结构和取向状况并未发生改变(Matsuda,1985a,1985b;Yang,1989)。与此同时,使用较短热处理时间的纺丝工艺也得以发展。据报道,在芳香聚酯中的氢醌部分引入取代基(如苯环),即使经过很短的热处理时间,纤维也会具有令人满意的拉伸强度(Jackson,1980)。这种纤维的拉伸强度通常为2～6GPa,拉伸模量为60～130GPa断裂伸长率为2%～4%(Ohta等,1988;Yang,1989;Kyotani,1990;Koide,1990)。

与溶致液晶高分子的溶液纺丝(将在下一部分进行讨论)相比,热致液晶高分子的熔融纺丝具有以下优点:没有溶剂回收与处理的问题;易于得到直径小的纤维;纤维表层与内层的差别小。许多大型化学公司致力于热致液晶高分子纤维的研制开发,他们被其应用于新兴工业的市场潜力所鼓舞,但同时也被高成本,热致液晶高分子原料来源及加工困难等诸多问题所困扰。

13.2.3 溶致液晶高分子的干喷湿纺法

·p.610·

由于存在芳香结构和刚硬的分子骨架,大多数高性能聚合物在高温下被分解而不会熔融,而且极少有溶剂能够溶解它们,因此传统的熔融纺丝和溶液纺丝技术是不适用的。幸好人们发现,当某些棒状聚合物,如芳香族聚酰胺,溶解在适当的溶剂中时可以形成液晶溶液,运用干喷湿纺纺丝技术可以从这种体系制得高性能纤维。自20世纪60年代,全世界已有许多关于溶致液晶聚合物的报道,而且对其纤维加工的研究也非常活跃,从事此项研究的国家主要包括美国、日本、荷兰、法国和前苏联。此类聚合物的代表有DuPont公司产生的聚间苯二甲酰间苯二胺,牌号Nomex;称为Fiber B (DuPont)的聚对-苯甲酰胺;70年代早期由Monsanto公司研制的X-500-聚酰胺酰肼;最早商业化且最获成功的DuPont公司的Kevlar高性能纤维,聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA);聚对苯苯并二噻唑(PBZT)和聚对苯苯并二𫫇唑(PBZO),它们是当今两种强度最好的高性能纤维。但是,尽

Nomex

Fiber B

Polyamide hydrazide, X-500

Kevlar

PBZT

PBZO

管人们作出了如此巨大的努力，至今也只有Kevlar（1972年由DuPont公司推出）和Twaron（稍晚由Akzo公司推出）两种牌号的产品获得大规模生产（Adams和Eby，1987）。聚合物加工困难，原料难寻，市场狭小，以及在工业应用中评价纤维性能所需时间长等因素都是造成这一现象的主要原因。在这一章，我们将集中讨论最具成功性的芳族聚酰胺纤维Kevlar和PBZT、PBZO这两种强度最高的聚合物纤维，以此作为高性能有机聚合物纤维的实例。

13.2.3.1 聚合物的合成

• p. 611 •

刚性棒状聚合物的合成看起来像是简单的缩聚反应，而实际技术是非常复杂的，人们花费了如此长的时间才实现它的商业化就足以证明这一点。PPTA是由对苯二酰氯（$ClCO-C_6H_4-COCl$）（TCl）和对苯二胺（$H_2N-C_6H_4-NH_2$）（PPD）在六甲基磷酰胺（HMPA）和N-甲基吡咯烷酮（NMP）的混合溶剂中进行缩聚反应制得的（Matsuda，1985a，1985b；Yang，1989）。为避免降解和其它副反应发生，缩聚反应通常在较低的温度（10～20℃为宜）下进行。反应过程中将反应物充分搅拌，随后产物会在水中凝结成团。将固体产物滤出并彻底清洗。PPTA的聚合度（DP）相当低（约为7～264），由凝胶色谱法（GPC）测得分子量M_w约在1700～63 000的范围（Yang，1989；Fitzgerald和Irwin，1991）。

目前最引人注目的，有希望制造高性能纤维的芳杂环聚合物是PBZT和PBZO。这两类聚合物纤维具有优异的拉伸强度和热性能，是其它芳香族纤维所不能比拟的。本世纪60年代，因循DuPont工作者的研究方向，美国空军材料实验室的高分子化学家们致力于开发耐高温的芳杂环聚合物。较之聚酯或芳香族聚酰胺，这类聚合物有更高的热稳定性。70到80年代期间，经过Celanese和DuPont广泛深入的研究，由刚性棒状聚合物制备纤维获得成功。由于其优异的机械性能，以及与PBZT相比较为便宜的合成路线，Dow化学公司最近已开始考虑将PBZO纤维商业化（Reisch，1987；Arnold，1989）。反式PBZT是由2，5-二氨基-1，4-二苯硫酚的氢氯化物（DABDT）和对苯二酸（TA）聚合而得的，而顺式PBZO则是由4，6-二氨基1，3-二苯酚的二氢氯化物（DABDO）和TA聚合而成，如图13-10所示。这两种反应都在多磷酸（PPA）溶液中进行，具体的技术要求包括小粒径的TA晶体和高纯度的PPA，DABDT，DABDO。DABDT和DABDO的合成方法以及后续的聚合过程都是由Wolfe最早开发的（Wolfe，1985a，b，c，1988，1989；Lysenko，1988）。

13.2.3.2 溶致(液晶)溶液

Flory 在 1956 年提出,刚性棒状聚合物的浓溶液容易形成液晶态(Flory,1956)。聚合物能否形成液晶溶液主要取决于分子的摩尔质量、长径比和柔顺性,以及选用的溶剂和温度(参见本卷第 5 章)。最重要的因素是聚合物的分子结构必须具备一定的刚性。许多聚合物的刚性结构使得它们在融化以前就分解了,而加入溶剂可以使这些刚性棒状聚合物在低于分解温度时形成液晶,这是在其它条件下难以实现的。与柔性聚合物相比,它们在普通溶剂中的溶解性差,因此需要使用强的质子酸(如 H_2SO_4,CF_3SO_3H 和 CH_3SO_3H)或非质子传递溶剂(如二甲基乙酰胺、或与少量 LiCl 和 $CaCl_2$ 混合的 N-甲基吡咯烷酮)。

• p. 612 •

图 13-10 聚对苯苯并二噻唑(PBZT)和聚对苯苯并二𫫇唑(PBZO)的合成方法

通常认为分子在溶液中的相关长度可以用来表征其刚性,相关长度定义为无限长的分子链的末端距在其第一个键的方向上的平均投影长度。相关长度越长,形成液晶所需的溶液浓度越低(Ohta 等,1988;Donald 和 Windle,1992)。表 13-5 中列出了一些聚合物的相关长度。由于难以找到合适的溶剂,很难测定刚硬分子链聚合物的相关长度。另外溶剂的存在可能改变分子链的构象,从而改变其刚性(Berry,1989;Brelsford 和 Krigbaum,1991),所以表 13-5 中的数据只能用于相对比较。其中 PBZT 和 PBZO 的数据与分子动力学模拟所得数据相一致(Zhang 和 Mattice,1992;Farmer 和 Chapman,1993)。但由于存在力场及取样相区等问题,这样的结果也可能是不确切的。

表 13-5 各种聚合物分子的相关长度测定值

聚合物	相关长度的测定值(Å)
反式-PBZT	>500(Grosby et al.,1981)
顺式 PBZO	>640(Wong et al.,1978;Aharoni,1985)
PPTA	100~175(Wong et al.,1978)
	435(Erman et al.,1980)
	200~400(Arpin,1976;Arpin and Strazielle,1977)
PBA	410(Erman et al.,1980)
	200~400(Arpin,1976;Arpin and Strazielle,1977)
X 500	75(Ciferri,1975)
纤维素	42(Kamide,1983)
PE	5.75(Erman et al.,1980)

• p. 613 •

将聚合物加入溶剂中体系粘度升高,但溶液仍保持清亮和各向同性[图 13-11(Won Choe 和 Kim,1981)]。随着聚合物浓度的增加,棒状聚合物分子趋于形成准平行态的棒束,并进一步聚集形成"微区结构"。这些微区是各向异性的,分子链成向列排列。但是区与区之间几乎不存在方向上的联系。在这一阶段,溶液由单相变为两相,但溶液粘度仍随浓度而增加。当体系浓

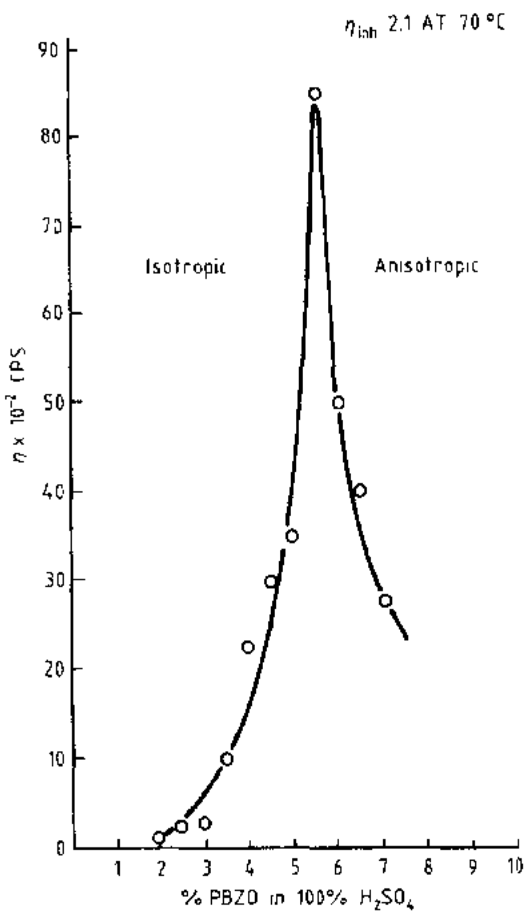


图 13-11 PBZO 的临界浓度曲线(Won Choe 和 Kim，1981)

度达到一个临界值时，溶液变得不透明且成为各向异性。这时随聚合物浓度增加，体系粘度急剧下降。这表明形成了取向液晶相，分子链可以沿体系的流动方向平行排列，降低分子间的摩擦阻力。临界浓度是溶剂和温度的函数，随聚合物的摩尔质量和分子长径比的增加而下降。在临界浓度附近聚合物体系粘度变化的理论预测已得到发展(Kawai，1980；Doel 1981)。液晶溶液的另一个特点是，体系粘度是分子排列方式的函数。换句话说，所有能够影响分子取向的外力场，如流动、应力、乃至电场和磁场等，都会改变它的粘度(Collings，1990；Donald 和 Windle，1992)。例如，在各向异性的液晶溶液中，取向单元会沿剪切方向排列，剪切速率增加，体系粘度降低(Hermans，1962；Baird，1978)。尽管人们对液晶溶液的流变行为，特别是对那些在技术上有重要意义的材料进行了广泛的研究，但在这一领域还有待进一步的深入探索(Donald 和 Windle，1992)。

PPTA 在浓 H_2SO_4 溶液中的特性粘数 $[\eta]$ 与其重均分子量 (M_w) 的关系(Schaefgen 等，1976)表示为

$$[\eta] = 7.9 \times 10^{-5} M_w^{1.06} \quad (当\ M_w > 12000) \tag{13-1a}$$

$$[\eta] = 2.8 \times 10^{-7} M_w^{1.7} \quad (当\ M_w < 12000) \tag{13-1b}$$

溶液粘度增加会使纤维的强度提高(Matsuda，1985b)。当粘度从 4dl/g 增加到 6dl/g，相应分子链长度为 220nm，纤维强度可从 2.6GPa 线性增长至 3.7GPa，因此，要得到高性能纤维，聚合物溶液体系粘度应大于 4dl/g(即分子量>27 000)，而通常纺丝用的溶液粘度都在 5.1dl/g 左右(Ohta 等，1988)。

PBZT 和 PBZO 只能溶于强的质子酸中，如多磷酸(PPA)、甲磺酸(MSA)、氯磺酸(CSA)、三氟乙酸(TFA)和 100%的硫酸。PBZT 和 PBZO 在 MSA 中的特性粘数与重均分子量之间的关系如下所示(Wolfe，1988)：

$$[\eta] = 1.56 \times 10^{-7} M_w^{1.8} \qquad (PBZT) \tag{13-2}$$

$$[\eta] = 2.77 \times 10^{-7} M_w^{1.8} \qquad (PBZO) \tag{13-3}$$

将反式 PBZT 单独溶于 MSA(浓度约为 10%)，或使用 PBZT/PPA(5%～6%)溶液都可以得到用于干喷湿纺法的向列型液晶浆液。使用 PPA 溶液可以提高产品性能并可简化工艺，无需将聚合物分离出来再重新溶解(Wolfe，1988，1989)。

13.2.3.3 纺丝

通过将高分子量的聚合物、液晶纺丝浆液、纺丝工艺和高温后处理进行优化组合，可以制得机械性能优异的Kevlar，PBZT和PBZO纤维。事实证明，通过干喷湿纺法可以由溶致液晶高分子制得性能优异的纤维(Won Choe 和 Kim，1981；Allen 和 Farris，1989；Yang，1989)。如图13-12所示，这一套技术中包括：在加热加压条件下将液晶溶液挤出，通过一空气狭缝进入凝固浴，然后进行清洗、干燥、施加张力及热定形。如 $PPTA/H_2SO_4$ 体系的相图所示[图13-13(Kikuchi，1982)]，浓度为20%的溶液在大约80℃时可形成液晶相，在大约140℃时成为各向同性。因此，纺丝浆液在70～90℃下挤出至空气中，随后马上经过凝固浴。这里空气狭缝主要起到两个作用：使纺丝浆液保持较高的温度，可以使用浓度更高的纺丝溶液并提高纺速；可以为仍处于液晶态的纤维提供一个拉伸流动的区域，从而使纤维中所有分子链的交叉部分实现更好的取向。通常采用的纺丝速度约为每分钟几百米，有时也可以高达2000m/min(Yang，1982)。据报道，溶致液晶高分子纤维的喷头拉伸比(纤维的卷绕速度与挤出速度之比)(SSF)是一个重要参数(Kwolek 等，1997)。图13-14显示了喷头拉伸比对Kevlar初纺纤维拉伸强度的影响。当SSF低于3时，纤维的强度很差(Ohta 等，1988)。至于凝固剂的选择，可用5℃的冷却水作为Kevlar的凝固剂，对于PBZT，除室温条件的水外，还可选用烯磷酸、甲醇和 NH_4OH 等凝固剂(Yang，1989；Rakas 和 Farris，1989)。在凝固过程中，由于结晶发生在高取向状态，溶剂会从纤维中扩散

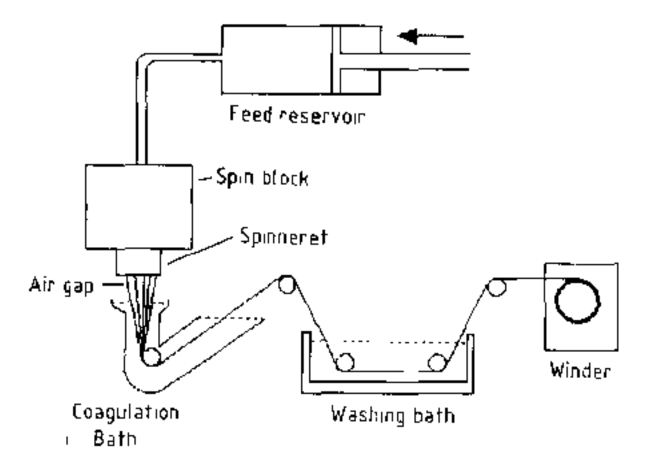


图13-12 干喷湿纺法纺丝工艺的流程示意图

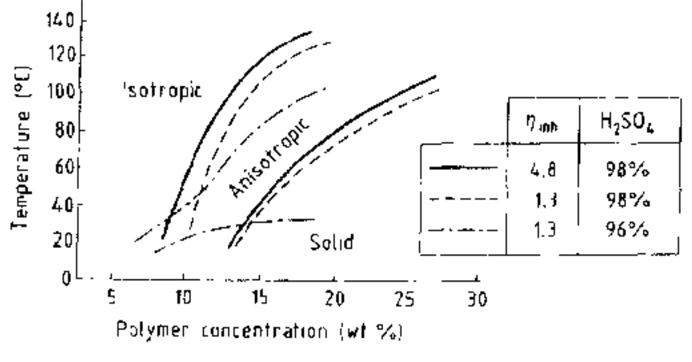


图13-13 $PPTA/H_2SO_4$ 体系的相图(Kikuchi，1982)

出来。对于使用强酸作溶剂的纤维，其凝固浴不是简单的一步过程(例如 Kevlar 纤维的生产)，而是需要在纤维不会水解的前提下将强酸中和。经过凝固浴后，清洗初纺纤维以除去剩余的溶剂，最后进行干燥。

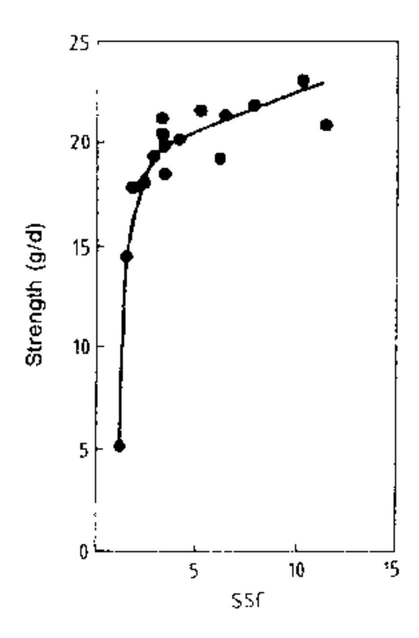


图 13-11 Kevlar 初纺纤维的拉伸强度与喷头拉伸比(SSF)之间的关系(Ohta等,1988)

表 13-6 经 600 ℃热处理后，PBZO 纤维的结构和性能参数的变化

(Krause 等,1988;Martin 和 Thomas,1991a)

	初纺 PBZO	经热处理的 PBZO
平均侧向和(轴向)	2.6	3.9
晶粒尺寸(nm)	(3.0)	(3.9)
取向偏差角	6°	4°
模量(GPa)	165	317
抗拉强度(GPa)	4.3	4.9
断裂伸长率(%)	2.8	1.7

· p. 615 ·

高温后处理一般是在张力作用下进行，这是为进一步改进纤维的机械性能。如 PBZT 纤维就是在张力作用下通过一个氮气气氛的管状炉子进行高温后处理的。通常采用的后处理条件是在 500～700℃下停留几秒至数分钟的时间(Pottick 和 Farris,1985;Rakas 和 Farris,1988,1989;Allen 和 Farris,1989;Chenevey 和 Timmons,1989;Ledbetter 等,1989)。经过高温张力后处理的纤维在轴取向、结晶完善程度和晶格侧向排列规整性等方面都有明显提高，纤维的机械性能得到改善。以 PBZO 为例，表 13-6 展示了经过后处理的纤维在取向程度(由 X 射线方位角扫描的赤道反射测定)，轴向及侧向晶粒尺寸(由赤道平面的衍射花样测定)，拉伸模量和强度方面的提高(Martin 和 Thomas,1991a;Krause 等,1988)。此外，通过干喷湿纺法也可以制得其它的新型溶致聚合物纤维(Kumar,1990a,1991)。但是在这一工艺的发展过程中也遇到许多困难，如环境污染，废液处理，化学成分的毒性和腐蚀性，以及危险品的处理等。这些问题需要跨学科的化学与工程技术共同解决，这必然要提高生产成本。

13.2.4 溶液纺丝

· p. 616 ·

由芳香族共聚聚酰胺的各向同性纺丝浆液，通过溶液纺丝，也可以制得高性能的聚合物纤维。80 年代后期由 Teijin 公司首次商业化的 Technora 纤维就是一例，它是以聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯二甲酰 3,4′-二苯醚二胺的共聚物为原料制得的。低温条件下，在含有少量碱金属盐(氯化钙或氯化锂)的氨化物溶剂中，将对苯二胺、3,4′-二氨基二苯醚、和对苯二酰氯聚合，由此制得这种共聚物(Shimada 等,1982)。聚合反应于 0～8℃下进行 1～5h，聚合物浓度达到 6%～12%。加入中和剂(氢氧化钙，氧化钙)可终止反应。将反应混合物过滤，得到各向同性的聚合物溶液。溶液从喷丝孔挤出后进入水性凝固浴形成纤

维。凝固剂中含有 35%～50%的 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$，以此控制凝固速率。然后将初纺纤维进行清洗，在高温(485℃)下进一步拉伸(6～10 倍)。Technora 纤维的性能在某些方面与传统纤维相似，但又在某些方面与刚性链的芳香族聚酰胺纤维相似。它除了具有很高的拉伸强度(3GPa)及拉伸模量(70GPa)外，还具备独特的耐化学性和抗冲击性能(Yang，1989)。

13.2.5 固态挤出法

通过改进的固态挤出法可以将聚乙烯那样的柔性链聚合物制成性能优良的纤维(Zachariades 和 Porter，1983；Ciferri 和 Ward，1979；Igushi 和 Kyotani，1990)。固态聚合物本体(处于其熔点以下的高温状态)在高压挤迫下通过一个狭窄的模具，形成透明的纤维。在原始的加工工艺中，结晶聚乙烯的熔体被挤出并拉伸 48 倍，挤出物的模量可达 40GPa，结晶度约为 85%(Adams 等，1985)。但是将单晶超高分子量 PE[高达 8 百万道尔顿(1 道尔顿 $=1.65\times10^{-24}g$)]通过固态挤出法(典型的挤出拉伸比约为 5)挤出，并将挤出物在接近熔点的温度拉伸(典型的拉伸倍数为 40～50 倍)，则可得到总拉伸倍数高达 280 倍的纤维(Kanamoto 等，1983；Porter，1992)。在几乎不存在链缠结的状态下进行这样的拉伸，可以将片晶状晶体有效地转变成原纤状晶体，从而使纤维的结晶度高达 96%。纤维的模量主要依赖于拉伸倍数，并且随拉伸倍数的增长而增加。另一方面，拉伸强度更多地取决于聚合物的分子量(Yang，1989)。据报道，PE 的最高模量可达 220GPa，比较接近理论模量 320GPa(见第 7 章)(Kanamoto 等，1983；Ward，1985a；Iguchi 和 Kyotani，1990)。尽管这种两步法看起来难以实现商业化，但已为柔性链聚合物纤维的拉伸模量设置了现阶段的目标。许多其它聚合物也可以使用固态挤出法，目前的研究兴趣主要集中于聚乙烯醇(PVA)。理论上，PVA 具有可以与 UHMW PE 匹敌的机械性能(Sakurada，1985；Kanamoto 等，1990)，这也许是由于其分子内及分子间的大量氢键起到联结点的作用，形成高度交联的网络体系，从而有利于高倍拉伸(Sakurada，1985；Shibayama 等，1990)，并可以降低由蠕变引起的纤维塑性形变(Conibeer 等，1990)。

· p. 617 ·

13.3 纤维的形态结构

对于高性能聚合物纤维的形态结构，人们已作了广泛的研究，使用的方法包括广角 X 射线散射(WAXS)，小角 X 射线散射(SAXS)，光学显微镜(LM)，扫描电子显微镜(SEM)，和透射电子显微镜(TEM)，包括亮场(BF)、暗场(DF)和选区电子衍射(SAED)技术(Yabuki 等，1975，1976；Northolt 和 Ven Aarsten，1977；Dobb，1979；Adams 等，1979；Roche 等，1980；Minter 等，1981；Blumstein，1984；Gutierrez 和 Blackwell，1984；Tashiro 等，1987，1988；Krause 等，1988；Odell 等，1989；Martin 和 Thomas，1989，1991a，1991b；Fratini 等，1989；Shimamura 和 Hashimoto，1991)。高性能聚合物纤维通常具有几种结构特征。大多数纤维具有圆形截面，除了一些有特殊用途的特殊形状，如为了增大表面积的三角形截面。典型的纤维直径为 10～25μm。大多数由溶液纺丝制得的纤维具有明显的皮心结构，如图 13-15 所示。从 Kevlar149 纤维的 TEM 显微图及 SAED 图样可以看到纤维的皮层与中心部分的形态结构存在明显差异(Young 等，1992)。皮心结构差别的存在及程度与纤维

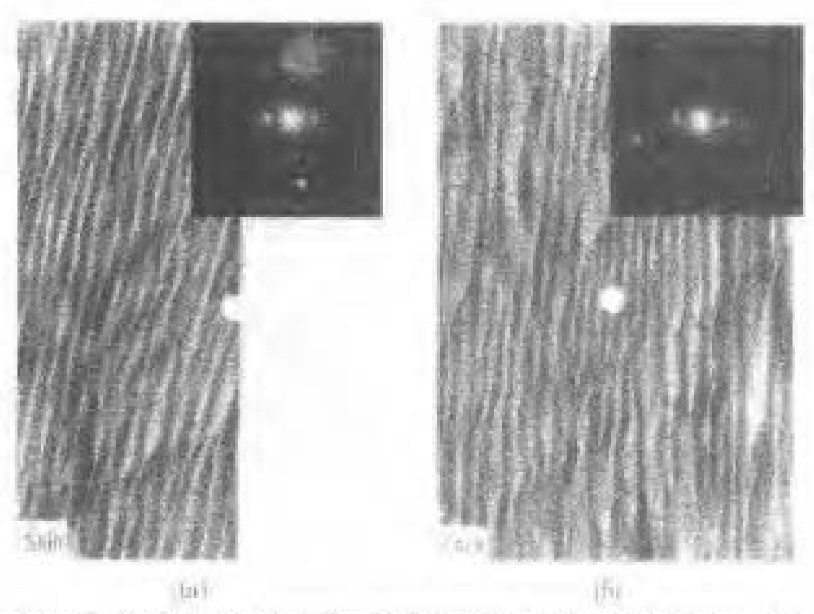


图 13-15　Kevlar49 纤维的皮层(a)和心部(b)的透射电镜照片及选区电子衍射花样(内附)(Young 等,1992)

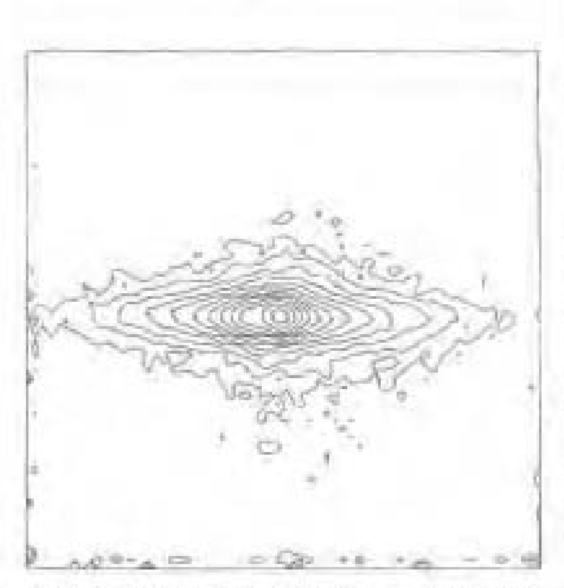


图 13-16　经热处理的 PBZT 的小角 X 射线散射花样。由于存在孔洞，图中显示出极强的赤道散射(Minter,1982)

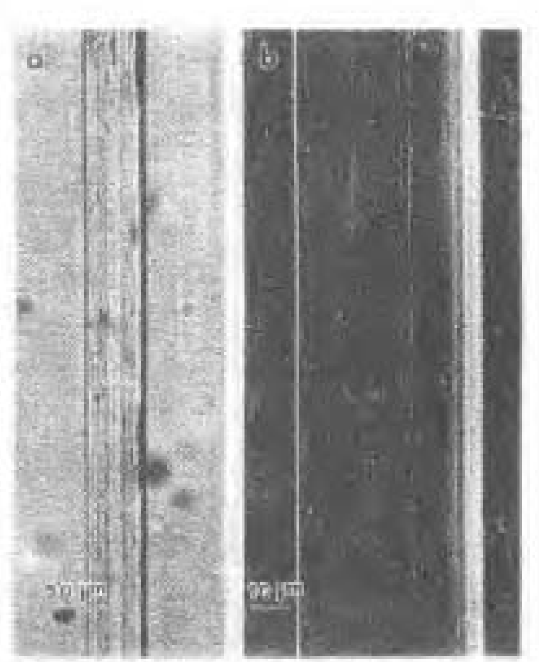


图 13-17　展示超高分子量聚乙烯纤维表面的原纤结构的 SEM 图。(a)光学显微照片;(b)SEM 显微照片(DeTeresa,1985)

加工条件如溶剂的扩散和纤维的凝固有关。纤维中还有孔洞存在。经过热处理的 PBZT 纤维的 SAXS 图样(图 13-16)中可以看到很强的赤道散射，这是由平行于挤出方向的伸长的孔洞所引起的。

• p. 618 •

取向的原纤结构是高性能聚合物纤维的一个最显著的结构特征。图 13-17 展示了 UHMW PE 纤维的 LM 和 SEM 观察到的表面显微结构。纤维的表面看起来相当的规整平滑，但具有高倍拉伸引起的原纤状织构。有时纤维表面还会呈现扭结状态，这是纤维受到轴向压缩引起的。有人提出了高性能纤维的分级结构(Sawyer 等，1993)。如图 13-18 所示，纤维被想像成由粗原纤、原纤和微原纤构成，它们的直径一般分别为 5μm，0.5μm 和 0.05μm。微原纤由晶区和非晶区组成。尽管原纤结构是高性能聚合物纤维的普遍特征，但它的尺寸并不总是符合上述模型的比例。也就是说，不同的分子结构和加工条件，会导致不同的分子结构。

· p. 620 ·

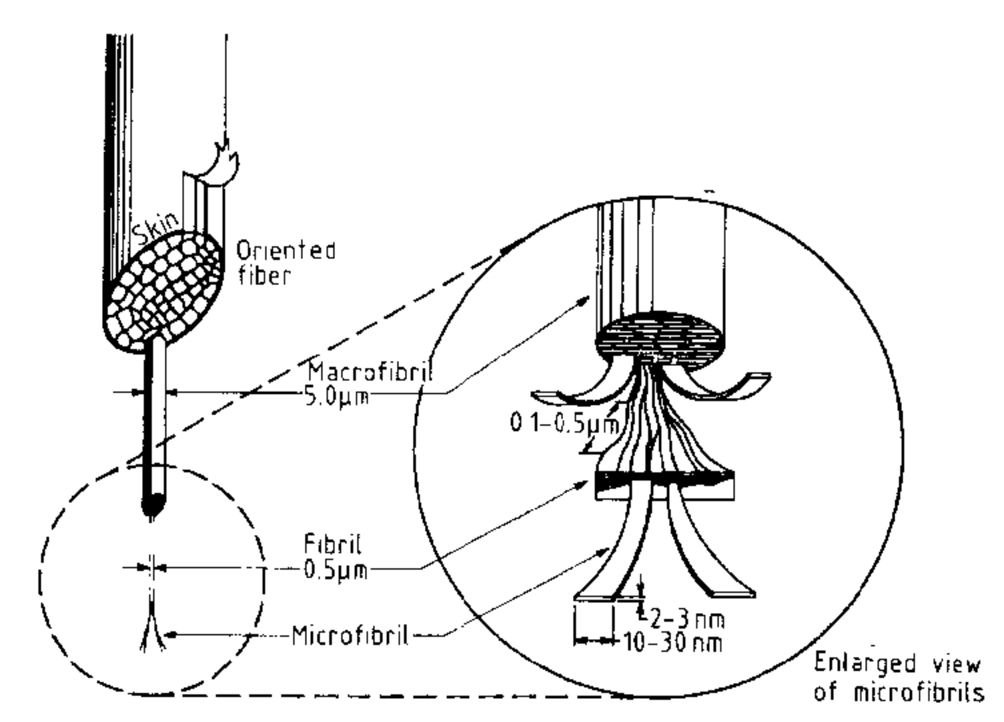


图 13-18　高性能合成纤维的分级结构模型，包括详细的微原纤的大小、形状和级别(Sawyer 等，1993)

PPTA 的分子是半刚性的伸直链。它的刚性主要来源于与平面的酰胺基团 $\left(\mathrm{C(=O)-N(H)} \right)$ 相连的不能旋转的芳环结构。PPTA 的晶体结构属于具有假正交对称的单斜晶系(Ⅰ型)，每个晶胞有两条链(a=0.773～0.784nm，b=0.515～0.522nm，c(重复单元长度)=1.28～1.29nm，γ=90°)，如图 13-19 所示(Northolt 和 Sikkema，1991)。链间氢键只存在于(100)面，在另一侧相应有弱的范德瓦尔斯力。纤维的实测密度为 1.44g/cm^3，(晶体的)计算密度为 1.52～1.54g/cm^3。通过改变纺丝和凝聚的条件，可以得到不同的晶胞结构。用浓度低于 9%的硫酸溶液纺丝可以得到Ⅱ型晶体(Haraguchi 等，1979a，b)。除了通过晶体单元中心的氢键平面沿 b 轴平移 $b/2$ 距离外，晶胞尺寸几乎没有变化。使用浓度为 9%～15%的纺丝浆液，可得到Ⅰ型与Ⅱ型共存的晶体。当溶液浓度＞15%时，只能

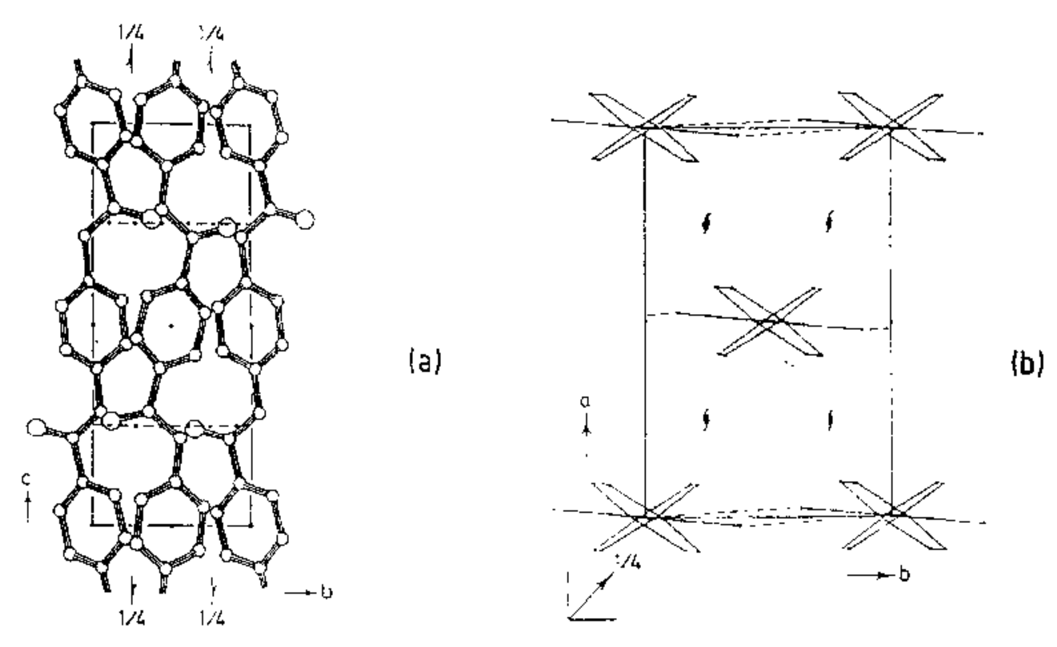


图 13-19　PPTA 的结晶单元结构(Ⅰ型),(a)视角方向垂直于 c 轴,平行于 a 轴,(b)沿 c 轴方向视图(Northolt 和 Ven Aartsen,1973)

得到Ⅰ型晶体(Northolt,1981)。人们还发现,将凝固剂甲醇换成水,PPTA 的晶体结构将由Ⅰ型变成Ⅱ型(Northolt 和 Ven Aartsen,1973;Haraguchi 等,1979a,b;Shen 等,1983)。

在 PPTA 的 X 射线衍射花样中,赤道反射区的加宽是由于横向晶体尺寸分布引起的。通过测量(110),(200)和(006)面的反射可以得到 Kevlar49 纤维晶体在各个方向上的表观尺寸分别为 6.4nm,5.3nm 和>10.9nm(Kumar,1991)。PPTA 晶格的 TEM 图像表明晶体中分子链高度规整地平行排列(Dobb 等,1975)。电子衍射(ED)花样表明在 0.5μm 大小的区域内,晶体几乎完全取向(Dobb 等,1977a,b)。通过 TEM 暗场成像技术得到的子午线反射和偏光显微镜的观察,可知折叠片结构是 PPTA 以及其它芳族聚酰胺纤维的一个明显结构特征。如图 13-20 的模型(Dobb 等,1977a,b)所示,沿 b 晶轴由氢键连接并平行取向的分子链构成折叠片。其取向方向通常垂直于纤维表面,即在纤维的圆形截面上 b 晶轴优先沿半径方向排列。相邻折叠面间的夹角为 170°,面间距约为 150~250nm,随着纤维加工条件的变化这两个值会有所不同。但是将纤维在张力作用下进行热处理,尤其在过热蒸汽中处理,这种折叠片结构会减少(Fitzgerald 和 Irwin,1991),而在新型的 Kevlar1-49 纤维(与其它 Kevlar 产品的热处理方式不同)中,折叠结构显然已伸直(Krause 等,1989)。

· p.622 ·

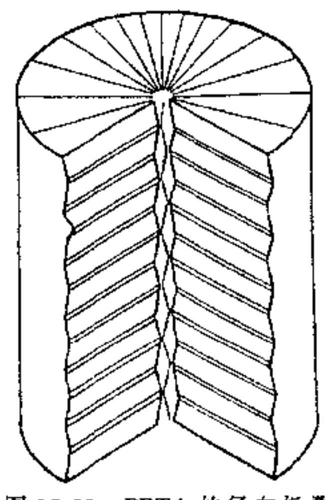


图 13-20　PPTA 的径向折叠片层结构模型(Dobb 等,1977)

对于 PPTA 纤维的形态已提出几种不同的结构模型(图 13-21)。它们都具有共同的结构特点。(1)如上所述,沿纤维轴方向有折叠结构,折叠片由原纤组成。但是经过热处理的高度取向的纤维则没有任何横向连接(Krause 等,

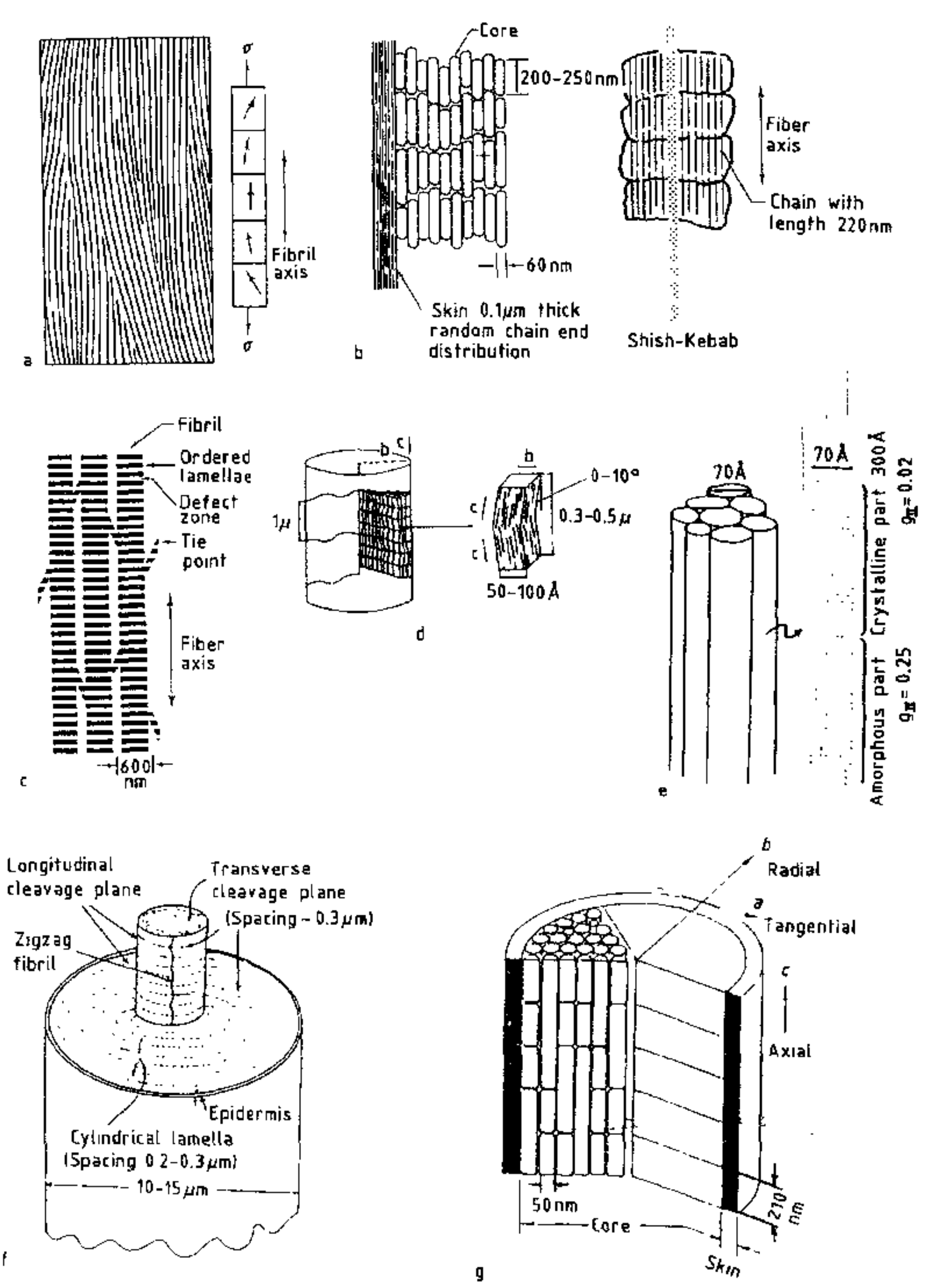


图 13-21 PPTA 的各种形态模型：(a)Northolt(Northolt 和 Ven Aartsen,1977)；(b)Morgan(Morgan 等,1983)；(c)Panar(Panar 等,1983)；(d)Manabe(Manabe,1980)；(e)Yabuki(Yabuki 等,1975)；(f)Horio(Horio,1984)和(g)Li(Li 等,1983)

1989；Sawyer 等,1993)。(2)通过 TEM,场致扫描电子显微镜(FESEM)和扫描隧道电子显微镜 (STM) 等手段。发现1μm 宽的原纤由 10nm 宽的微原纤组成。最小的微原纤为 3～30nm 宽,2～5nm 厚。原纤和微原纤都呈扁平的条带状,易形成层状结构(Sawyer 等,

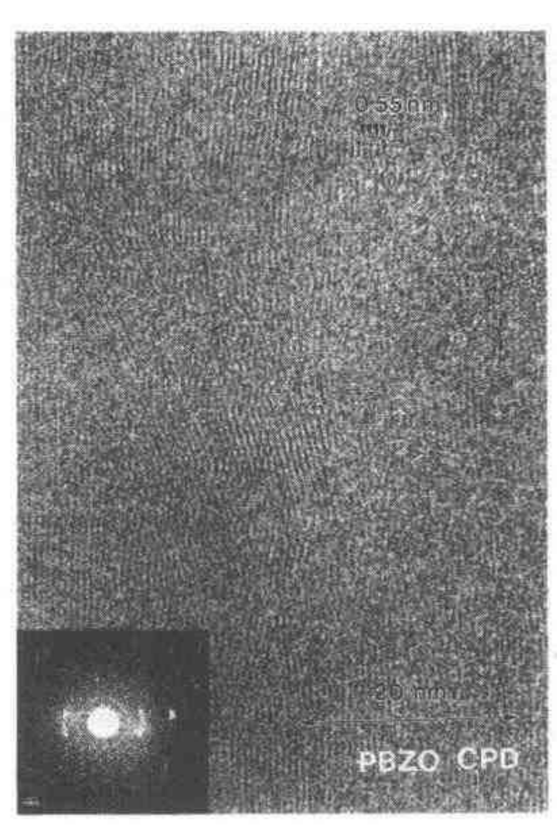


图 13-22 PBZO 的高分辨率电子显微图像，展示了相邻晶区间的局部取向偏差（Martin 和 Thomas，1991a）

1992，1993）。原纤中的大部分微原纤排列得很整齐，但某些微原纤相互间有扭曲或轻微的倾斜（Weng 等，1986；Sawyer 等，1992，1993）。这些径向取向的晶体构成了高度有序的原纤的主体，成为纤维的基本组成部分。(3)PPTA 纤维中存在皮心结构差异。纤维表层的分子链末端较中心部分更为松散，而在内层则逐渐紧密（Northolt，1981；Northolt 和 Sikkema，1991）。在纤维的心部，有时会形成长轴平行于纤维轴排列的拉长的孔洞。另外在纤维本体的表面还会观察到扭结带结构（Sawyer 等，1992）。

PBZO 和 PBZT 是刚硬分子。其取向度分布表明分子链平行于纤维轴高度取向，但是也观察到一些局部的取向偏离。图 13-22 是 PBZO 纤维的高分辨率电子显微镜（HREM）图像（Martin 和 Thomas，1991a），可看到在 20nm 范围内相邻晶体的取向偏差为 3°～4°。通过 SEM 和 TEM 的观察表明有序的分子链形成晶体，并进一步构成条带状的原纤/微原纤（Allen 等，1985）。例如，PBZO 纤维的条带状原纤的宽度约为 30nm 到几微米。晶体宽约 5～20nm，长 5～10nm。偶尔也会观察到长 30nm，宽 40nm 的晶体（Drause 等，1988）。比较 Kevlar，PBZO 和 PBZT 的晶体结构发现，所有的分子链，晶体和微原纤/原纤均沿纤维轴方向排列。

· p. 623 ·

PBZO 的单斜晶胞和晶格参数与 PBZT 相似［图 13-23（Fratini 等，1989）］。对于 PBZO，a = 1.120nm，b = 0.354nm，c = 1.205nm，γ=101.3°。b 轴长度约为不同链上的杂环平面间的垂直距离，a 轴长度为链上杂环平面的等价边缘间的距离，c 轴则是分子链上重复单元的长度；对于 PBZT，a=12.2nm，b=3.65nm，c=12.5nm，γ=106.2°。PBZO 与 PBZT 晶格参数间的差别在于 PBZT 的 a 轴长度比 PBZO 长，这可能是由于 PBZT 分子的非平面性和硫原子的尺寸较大。这两种纤维的计算密度为 1.66g/cm^3，而经过热处理的纤维的实测密度为 1.58g/cm^3（Krause 等，

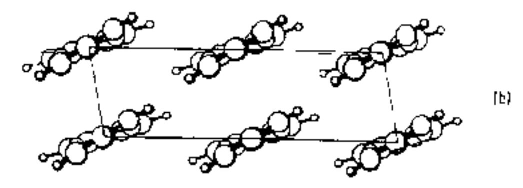


图 13-23 沿 c 轴方向看到的 PBZT(a)和 PBZO(b)的分子排列。水平方向为 a 轴（Fratini 等，1989）

1988；Martin 和 Thomas，1991a）。从 WAXS 和 SAED 的图样来看，PBZO 纤维的晶体是三维有序并表现出一定程度的长程有序。PPTA 纤维的结晶则具有更高的三维有序和长程规整结构。PBZO 的平面型分子可以促进分子三维结晶，但是其晶体结构却不如 PPTA 那么有序。通过 WAXS 和 SAED 的观测可以发现，对于 PBZO 只有一级（*hkl*）反射清晰可见（如图 13-24 所示），而在 PPTA 中可以观察到许多更高级的（*hkl*）反射。非平面型分子的 PBZT 只有两维有序的结晶和更低的长程有序。由于轴向的平移混乱，WAXS 观测不到 PBZT 的轴外方向（*hkl*）反射。这些结晶的另一个特征是，经过热处理后，PBZO 的晶体在（*hk*0）方向上大约生长 1 倍，而 PPTA 和 PBZT 的晶体则在（00*l*）方向上大约生长 1 倍。因此，热处理后的 PBZO 晶体的横向尺寸等于或大于 PPTA 和 PBZT，而其轴向尺寸却比它们小，是它们的 1/2 到 1/8（Krause 等，1988）。与 PPTA 相似，PBZO 和 PBZT 纤维中也存在皮心差异（Krause 等，1988；Young 等，1992）。对于 PBZO，这种差异表现的尺度是 10～100nm（Krause 等，1988）。通过测定（*hk*0）电子衍射的反射强度分布，发现皮层比心部具有更明确的结构和更高程度的分子取向（Young 等，1990，1992）。

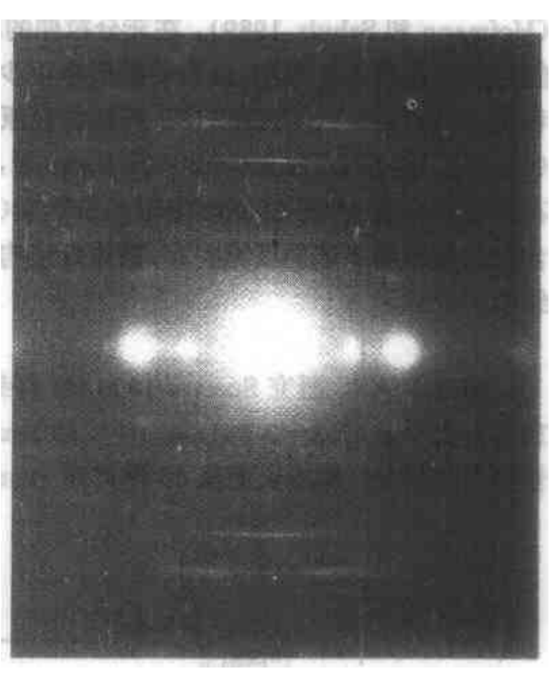


图 13-24　PBZO 的选区电子衍射花样（Adams 等，1986）

· p. 624 ·

Technora 纤维的特点在于它的微原纤是由有序的晶区和高度取向的非晶区组成的，并表现出统一而紧密的纤维形态。但是由于非晶区的存在和缺乏晶体的侧向有序，Technora 纤维不可能达到像 Kevlar 那样高的模量（Yang，1989）。

凝胶纺丝制备的 HPOPFs 也符合高性能纤维的“标准”形态模型，原纤/微原纤中包含大量串晶。同步 X 射线衍射测得 Spectra 1000 纤维的原纤长约 1000Å，宽 5～20nm（Grubb 和 Prasad，1992b）。Sheiko 用原子力显微镜（AFM）测得 UHMW PE 的基本原纤直径约为 20～90nm，并称之为“纳米原纤”。原纤结构就是由这些纳米原纤组成的。通过电子显微镜和 X 射线衍射观察，发现原纤的直径受拉伸比和加工条件的强烈影响，但纳米原纤的尺寸几乎不变（Sheiko 等，1992）。除了经过极高的拉伸倍数（>200），UHMW PE 纤维的另一个结构特点是可形成串晶（shish kebab）形态，这种结构是由位于核心部分的具有几乎伸直链的微原纤，以及一些与心部相连的折叠链片晶构成的［图 13-25（Pennings，1977）］。当拉伸倍数超过 200 倍，UHMW PE 纤维主要由含有几乎为伸直链的微原纤构成，而折叠链片晶结构可以忽略

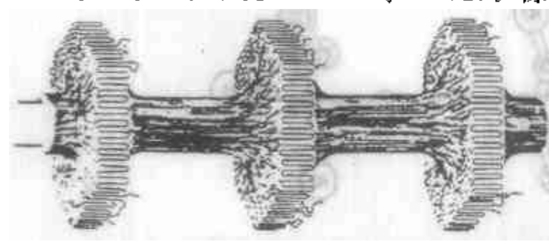


图 13-25　串晶模型示意图，图中展示了通过中心部分相连的相邻晶片（Pennings，1977）

(Hofmann 和 Schulz,1989)。在充分拉伸的纤维中,通过 X 射线衍射观察不到长周期或只能观察到很弱的长周期,这表明原纤中很少出现链折叠现象(Van Hutten 等,1985;Grubb 和 Prasad,1992a)。UHMW PE 纤维的微原纤有一定的长度,约为 1000~2000nm,长径比(长度/直径,L/D)为 250~500(Schaper 等,1989)。另外,SAXS 观测到的两点强度很弱的花样表明存在 150~200nm 的弱的长周期(Grubb 和 Prasad,1992b)。由于完善的晶区与含有大量结晶缺陷的区域共存,微原纤结构没有均一的密度,而是由密度不同的区域交替组成。

• p. 625 •

通过 WAXS 研究 Spectra 1000 PE 纤维的晶胞,所得结果与以前的报道相同(Bunn,1939):正交晶系,$a=0.741$nm,$b=0.495$nm,$c=0.255$nm[图 13-26(Busing,1990)]。随拉伸倍数的增加,晶体长度从 30 增加到 70nm,横向尺寸为 5.2~5.9nm(Murthy,1990;

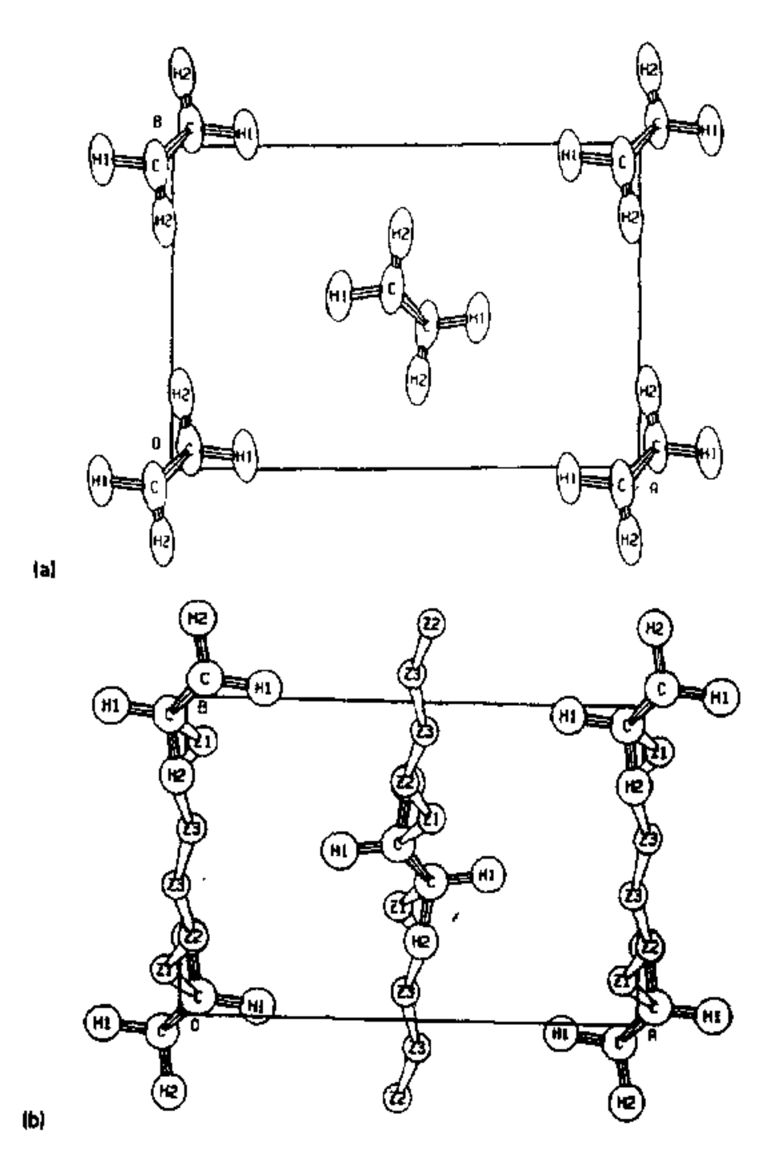


图 13-26 Spectra 1000 PE 的结晶单元结构,(a)沿纤维轴方向视图,(b)视角方向垂直于 c 轴,平行于 b 轴(Busing,1990)

Grubb 和 Prasad，1992a)。用拉曼光谱和同步 WAXS(SWAXS)测量 Spectra 1000 的单丝发现，其结晶并不完善，晶区与非晶区共存，结晶度为 85%～95%，与通常测定的结果一致。通过 WAXS 不能观察到非晶区(无序区)，但可以通过 $1063cm^{-1}$处的拉曼谱带观察。"无序区"中的有序结构与向列型液晶相似。这些部分有序的区域通常与系带分子有关，系带分子连接微原纤中以及微原纤之间的晶体(Prasad 和 Grubb，1990)。据报道，只有很少的晶体间的系带分子是绷紧的(Hofmann 和 Schulz，1989)。通过电镜观察发现，纵向尺寸为 4～5nm 的无序区域是包含大量分子链末端的"非晶区"。这部分"非晶区"通过共价键与临近的 L/D 约为 40 的几乎完善的针状晶区相连(Prevorsek，1992 等)。

• p. 626 •

Spectra 1000 纤维的晶体及微原纤都沿纤维轴高度取向。最近用 WAXS 研究 Spectra 1000 丝束的结果表明，其轴向取向偏差只有 0.69°(Busing，1990)，相应的 Hermans-Stein 取向因子 f(定义为 $f=\{3\langle\cos^2\alpha\rangle-1\}/2$)为 0.9998，$\alpha$ 为链轴与子午线之间的夹角(Hermans 等，1946；Stein，1958)。但是，在用同步辐射研究 Spectra 1000 的丝束时，经过仪器及样品用量的校正，得到晶体的平均取向偏差(WAXS)为 1.4°(相应的 $f=0.9991$)，微原纤的平均取向偏差(SAXS)为 2.8°(相应的 $f=0.9964$)；而对于单丝，晶体的平均取向偏差为 0.9°(相应的 $f=0.9996$)(详见第 3 章)。对于晶体与微原纤间取向的不同，最简单的解释是 SAXS 可以检测到单个的界面。如果微原纤具有不一致的截面形状，那么其界面将会比链轴更加偏离纤维轴(Grubb 和 Prasad，1992a，b)。

13.4 纤维的性能

在极限拉伸强度和弹性模量这两个纤维的基本性能方面，所有的高性能有机聚合物纤维都表现出优异的特性。大多数高性能纤维还表现出极好的抗水解及耐化学性。另外，芳香族纤维有良好的热稳定性，在适当的环境条件和一定时间内，可以在 300 到 450℃的温度范围内使用。大多数的高性能有机聚合物纤维有良好的抗辐射性能，但还比不上碳纤维。长时间暴露于阳光及紫处线(UV)对于像 Kevlar 这样的芳香族聚酰胺纤维的机械性能有破坏作用。HPOPFs 通常具有好的介电性能，但导电性差。一些存在共轭结构的纤维还表现出非线性光学现象。这种纤维的弱点之一就是其轴向抗压强度差。如果这一弱点得以克服，那么它与其主要竞争对手碳纤维相比，所占市场份额将获得突破性提高。

13.4.1 拉伸性能

• p. 627 •

表 13-1 列出各种纤维的拉伸强度。高性能聚合物纤维的拉伸模量至少比聚酯高 4 倍，比高韧性尼龙高 9 倍，比钢和玻璃纤维高 2 倍，图 13-2 是各种纤维拉伸比强度对拉伸比模量的关系图。所有高性能聚合物纤维都处于较高的位置，特别是 UHMW PE，这是由于它的密度低；而 PBZO 则是由于其优异的抗拉性能。图 13-1 是一些纤维的典型的应力-应变曲线。总的来说，它们的断裂伸长率较低，约为 1%～4%。图 13-4 表示了一些纤维的预计理论链模量(Donald 和 Windle，1992)。近来计算材料科学的发展使得人们能够对固有的轴向分子模量进行完全定量的机械计算(Wierschke，1989，1992)，当然还包括模量对

应力及温度的依赖性(Klunzinger 等,1991a,b)。虽然这种计算方法还处于初步的完善和验证阶段,但已提供了纤维可达到的最大拉伸模量的理论值。至今还极少有纤维的实际性能超过理论值的 50%。

Kevlar、PBZT、PBZO 和 UHMW PE 伸直链纤维的理论拉伸强度都超过 20GPa(Ohta 等,1988)。如果被测纤维的聚合物分子链长度与计算长度一样,并严格平行于链轴,那么实测的断裂应力应该与理论值一致。断裂应力完全由共价键能和主链横向排列密度决定,它约占理论链模量的 10%~15%(Kelly 和 MacMillan,1986)。但是,由于链长分布,沿纤维轴方向链取向的偏差,原子间不同连接(主链上的共价键和链间的次价键力),纤维结构形态的不均一及各向异性,纤维中杂质和孔洞的存在等因素,计算实际纤维的拉伸模量是非常复杂的。在不同情况下,这些不同的因素所起的作用可以是非常重要的。这里我们列出一些已提出的想法和假设。

基于"最弱链接理论"的 Weibull 模型已在纤维拉伸强度的统计描述中得以广泛应用(Weibull,1951)。这一模型假设纤维的拉伸强度受到早先存在于纤维中并任意分布的缺陷的影响,这些缺陷会降低纤维的强度。因此,我们用累计破坏概率函数 P 表征在小于或等于某一应力 σ 时发生破坏的纤维的百分比。函数 P 可以表示为

$$P(\sigma) = 1 - e^{-l_0\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \tag{13-4}$$

• p. 628 •

式中 l_0 是被测纤维的长度,σ_0 表示归一化因子,m 是 Weibull 模量,表征强度分布宽度。大多数的聚合物纤维的拉伸强度分布符合 Weibull 模型,在 $\ln\{-\ln(1-P)\}-\ln l_0$ 对 σ 所作图中表现出斜率为 m 的线性关系。图 13-27(Northolt 和 Sikkema,1991)是 PPTA 纤维(Twaron)的 Weibull 图。它表明纤维的拉伸强度是由杂质及不均一性决定的(Van der Zwaag,1989)。Weibull 模量大表示拉伸强度分布窄,即分散性小,当 Weibull 模量 m 很大时(约 100 左右),可以得到接近理论值的平均拉伸应力。应用 Weibull 模型统计 PPTA 单丝在恒定应力作用下的强度和使用寿命,发现经过短的蠕变时间,纤维的主要破坏机理是横向裂纹的发展,但经过较长的蠕变时间,破坏机理变为撕裂和原纤化(Wu 等,1988)。这表明由于原纤形态的存在,如果不连续的剪切力大于原纤间的剪切强度,则纤维的拉伸强度应与剪切强度成正比(Knoff,1987)。

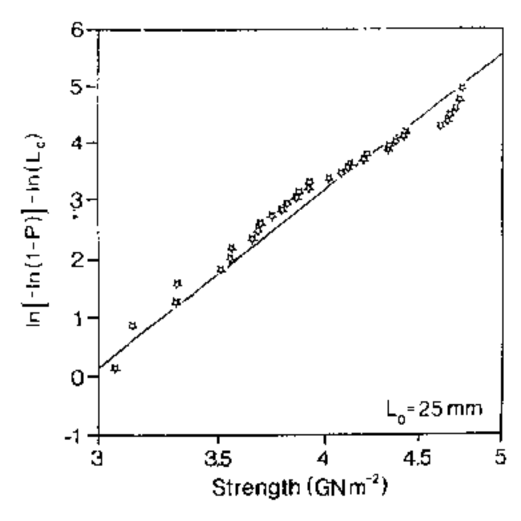


图 13-27 $m=10.6$ 的 PPTA(Twaron)纤维断裂应力分布的 Weibull 模型拟合图(Northolt 和 Sikkema,1991)

另外一个观点是,结构缺陷对于高性能有机聚合物纤维的拉伸强度只有很小的影响(Donald 和 Windle,1992)。由于纤维高度取向的原纤结构和相对较弱的横向链间连接,横向裂纹会有效地被链间的剪切作用所阻碍,或者被转向沿链轴发展。

研究纤维断裂形态,对于理解纤维强度的控制因素起到重要的作用。不考虑由于杂质引起的应力集中,可能是施加在晶体上的法向应力(沿 c 轴方向)导致脆性断裂,这种断裂方式

以沿链轴取向的小面积的断裂表面为特征。而大面积的纤维化的断裂表面是由剪切应力引起的(Northolt 和 Sikkema,1991)。所有通过干喷湿纺纺丝技术制备的芳香族聚合物纤维都具有这样的断裂表面。这可能是由于已存在的杂质和纤维结构的不均一性,以及链轴方向和横向模量的各向异性,导致在裂纹顶部产生极大的应力集中,最大剪切应力的方向与最大模量的方向平行(Kelly 和 MacMillan,1986),并最终导致纤维化断裂表面的产生。因此,对于含有杂质或结构不均一的高取向度纤维,拉伸强度可能不仅仅依赖于纤维的模量(Northolt 和 Sikkema,1991)。同时还发现,在简单的拉伸、疲劳和蠕变条件下,PPTA 纤维的断裂形态并没有明显的不同(Yang,1989)。

• p. 629 •

高性能聚合物纤维的拉伸性能,特别是拉伸强度通常依赖于分子量。如 UHMW PE,拉伸强度和模量与分子量成对数关系增长。当分子量达到 3×10^6,拉伸强度的实验值约为理论值的 14%,模量为理论值的 65%(Ohta 等,1988)。比较不同作者发表的实验数据发现,UHMW PE 纤维所能达到的最大模量主要依赖于分子量的大小(Wang 等,1990)。如 13.2.3.2 节所述,Kevlar 纤维的拉伸强度随着纺丝浆液特性粘数的增加(分子量增加)而增长。分子量对 PBZO 纤维的机械性能也有影响(Ledbetter 等,1989)。由特性粘数约为 30dl/g 的 PBZO/PPA 溶液可以制得拉伸模量最大的纤维。对于热处理的 Vectran 纤维,其拉伸强度与分子量和分子量分布之间也存在一定关系(Yoon,1990)。根据分子量(M_w)对聚合物纤维拉伸性能影响的理论研究表明,分子量对 Kevlar 和 UHMW PE 纤维的拉伸强度有巨大影响,但对杨氏模量只有轻微作用(Termonia 等,1985a;Termonia 和 Smith,1986,1987a,b;Smith 和 Termonia,1989)。特别对于 UHMW PE 纤维,当分子量 $M_w>10^4$ 时,其模量保持恒定(Termonia 等,1985b)。预计随分子量增大,纤维的破坏的本质也将由链滑移转变为分子链断裂(Termonia 等,1985b)。

• p. 630 •

图 13-28 表示了 PBZT 单晶的取向与施加应力方向的偏差角度对其有效杨氏模量的重要影响(Jiang,1989)。对于小角度的取向,偏差角度微小的变化会引起很大的模量变化。因此,通过加工高取向的结晶聚合物获得的不可逆的取向态对纤维的拉伸模量有强烈影响。在室温下通过施加应力也会可逆地增强加工过程中获得的取向,同时会伴随产生纤维拉伸模量(非线性弹性)的可逆增长。加工条件和室温下施加的拉伸应力对模量的影响如图 13-29 所示(Jiang 等,1989,1990)。相应的取向变化可以用取向分布峰的半峰宽来表征。随室温下施加应力而发生的取向变化是模量变化的主要但不是惟一的原因(Jiang,1989)。随着应力增加,分子自身硬化同样对模量有影响(Klungzinger 等,1992a)。也许还有其它未被完全认识到的因素在起作用(Jiang 等,1989,1990),正

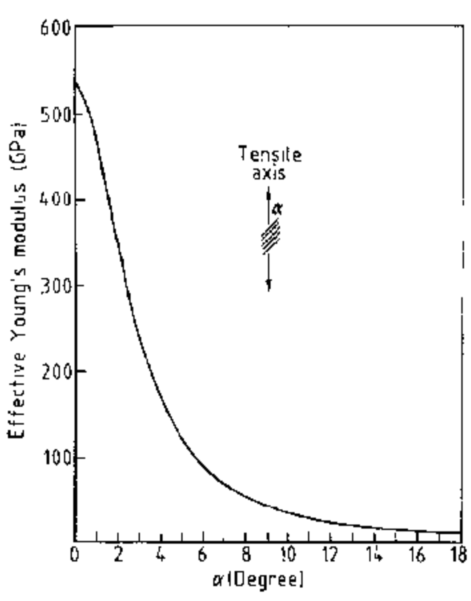


图 13-28 PBZT 单晶的取向与拉伸方向的偏差角 α 对有效杨氏模量的影响(Jiang,1989)

如稍后所要讨论的，温度也会影响非线性弹性行为。

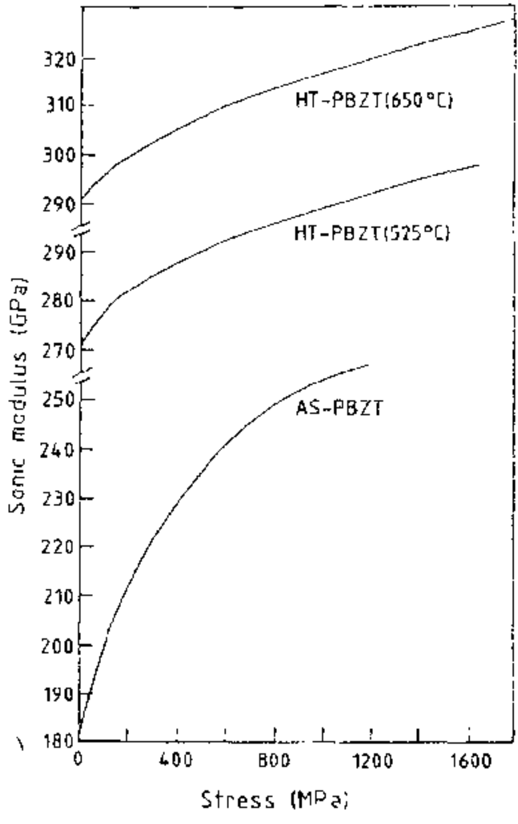


图 13-29　室温下 PBZT 纤维的声模量与静态拉伸应力的关系曲线。样品为初纺纤维(AS)及在 525℃和 650℃热处理(HT)的纤维。测试条件为静态张力下，样品受 Q-switched Nd：YAG 激光脉冲作用，得到的超声波传播速度用于计算声模量(Jiang 等，1989)

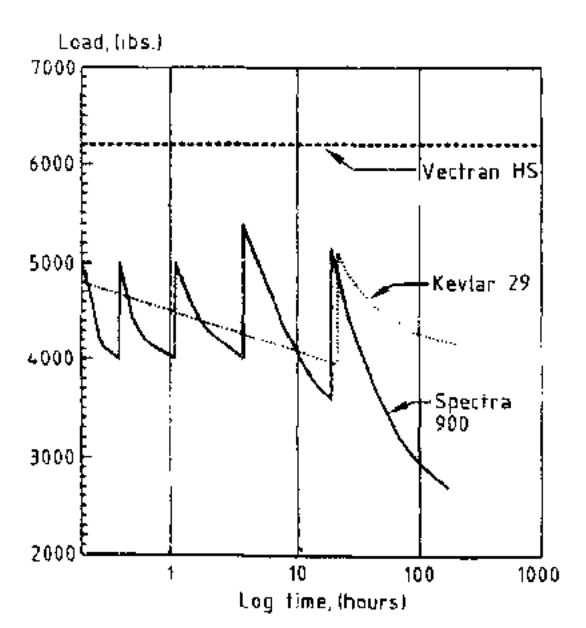


图 13-30　几种纤维的应力弛豫测试曲线。被测试样品加载恒定张力，周期性地测量样品两端间的张力变化；当蠕变发生，负载下降后，再将样品两端张力恢复到原来状态(Beers 和 Ramirez，1990)

几乎所有的 HPOPFs 都表现出粘弹行为所特有的蠕变和应力弛豫现象。但是，与传统的纺织纤维，如尼龙和聚酯相比，HPOPFs 的蠕变和应力弛豫速度是极低的。PPTA 在应力作用下使用几年后所观察到的蠕变形变只有初始弹性形变的 20%(Walton 和 Majumdar，1983)。较低的蠕变程度是刚性的分子链和高结晶度引起的。Vectran 纤维的一个特点是在施加高达其断裂强度 50%的应力时仍没有蠕变现象(Beers 和 Ramirez，1990)(参见本卷第 5 章)。图 13-30(Beers 和 Ramirez，1990)是 Vectran HS(高强度 Vectran 纤维)、Kevlar 29 和 Spectra 900 纤维的应力弛豫测试的结果。从图中可以清楚地看到，Vectran 纤维没有弛豫现象发生，而 UHMW PE 纤维的弛豫现象最为严重。由于高性能聚合物纤维较差的抗压强度，其疲劳行为成为人们关注的要点。在通过一个自由旋转的锭子而进行周期性弯曲的疲劳测试中发现，在最初的几个测试周期中 Kevlar 29 和 49 的强度迅速降低，但在此之后的下降趋势减缓。Kevlar 49 比 Kevlar 29 的强度损失大(Dobb，1985)。在周期性的轴向压缩测试中，经过 100 个周期后，Kevlar 49 的强度只降低了 10%，尽管 1.2%的压缩形变超过了形成扭结所需形变量(DeTeresa 等，1984)(参见下一节有关压缩

扭结的讨论)。

温度对高性能聚合物纤维的拉伸性能也有影响。在250℃下,PBZT纤维可以保持其室温模量的80%和抗张强度的70%(Allen 等,1985,Allen 和 Farris,1989;Im 等,1989;Kumar,1990a,1991)。但是纤维在空气中加热至300℃并保持65h,然后在室温下测试,却并没有发现拉伸强度和模量的损失(与室温条件下的纤维相比)(Kumar,1990)。对于有些纤维,如PBZT,非线性行为随温度的增长而增加。在300~400℃范围内,PBZT表现出机械弛豫,这与其在这一温度范围内的结构变化有关(Feldman 等,1987;Jiang 等,1989,1990;Klunzinger 等,1990a;Macturk 等,1993)。

• p. 631 •

13.4.2 压缩性能

与其优异的拉伸性能相比,高性能聚合物纤维的轴向抗压强度令人失望。抗压强度只有拉伸强度的10%~20%。这是限制高性能聚合物纤维更广泛地应用于结构复合材料的一个障碍。虽然复合材料在压力作用下有多种破坏原因,但纤维本身较弱的轴向抗压强度是一个重要因素。表13-1列出了各种纤维的抗压强度。可以明显看出,高取向的聚合物纤维的抗压强度很低,而各向同性的硼纤维、氧化铝、碳化硅纤维则是抗压强度最高的纤维。聚丙烯腈基的碳纤维比沥青基碳纤维的抗压强度更高。

在过去十年中人们对纤维的压缩行为作了深入研究(DeTeresa 等,1982,1984,1985a,1988;Drzal,1986;Allen,1987;Kovar 等,1989;Kumar 等,1988;Kumar 和 Helminiak,1989b;Kumar,1989,1990a,b,1991;Kumar 和 Adams,1990;Martin 和 Thomas,1989,1991a,b;Huh 等,1990;Jiang 等,1991a,b)。在纤维压缩行为中也存在非线性特征(Macturk 等,1991;McGarry 和 Moalli,1991a,b;Klunzinger 等,1991b,1992b)。与拉应力作用下的非线性行为相反,随轴向压缩应力的增加,抗压模量降低。图13-31表示了高性能聚合物纤维在拉力和压力作用下的典型的应力-应变曲线(Martin 和 Thomas,1989;Kumar,1990a)。抗压模量 E_c 要比拉伸模量 E_t 小一些,有些理论估算预计 E_c 为 E_t 的70%~90%(McGarry 和 Moalli,1991a)。但是也有些报道认为抗压模量与拉伸模量近似相等(Fawaz 等,1992;Klunzinger 等,1992b)。在压力作用下,随着晶体取向偏离纤维轴,纤维的双折射下降。这种取向的偏离引起模量下降,并会导致压缩破坏(Klunzinger 等,1992b)。在轴向压缩行为与拉伸性能之间没有简单的相关性,对于大多数高性能聚合物纤维,改善拉伸模量并不会明显改变其抗压强度(Van der Zwaag 和 Kampschoer,1988;

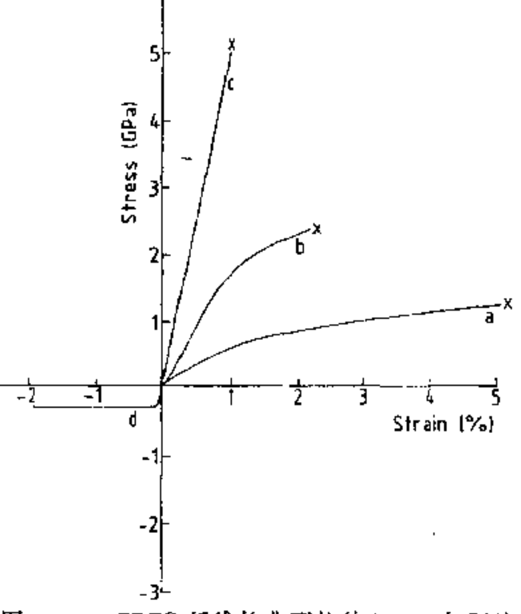


图13-31 PBZO纤维的典型拉伸(a~c)与压缩(d)应力-应变曲线。纤维样品的状态:(a)刚刚凝固时(湿的),(b)初纺纤维(干燥),(c)和(d)经过热处理后(Martin 和 Ramirez,1989;Kumar,1990a)

Van der Zwaag 等，1989）。另一方面，在压缩形变过程中形成扭结带结构只引起很小的强度损失（DeTeresa 等，1984，1985，1988；Van der Zwaag 和 Kampschoer，1988；Van der Zwaag 等，1989）。这些结果说明，压缩破坏过程与拉伸强度所依赖的结构因素不同。诸如 PPTA、PBZT 和 UHMW PE 等一些 HPOPFs 在抗压强度与剪切模量之间表现出线性关系。但是大多数高性能聚合物纤维的抗压强度是其剪切模量的 1/3 到 1/4（Kumar，1992）。
• p. 633 •

高性能聚合物纤维的压缩破坏总是与形成扭结带结构相联系（见图 13-32）。扭结带结构一般在一定的临界应力作用下，在纤维的局部表面形成，然后在压力作用下由初始点向中部及纤维的另一边扩展。对于不同的纤维，由于其结构的有序性不同，最初形成扭结带所需应变量也是不同的（Van der Zwaag 和 Kampschoer，1988；Van der Zwaag 等，1989）。用光学显微镜观察 PBZT 纤维，在压缩应变约为 0.1%时没有扭结带结构形成。当应变大于 0.1%时，开始出现扭结带且数量剧增。多数新扭结带在原始扭结带附近出现，并呈现周期性的密度（Huh 等，1990）变化。当压缩应变处在一定范围内时，扭结带密度与压应变成正比，但在压应变增大后，扭结带密度趋于饱和（Takahashi 等，1983；Huh 等，1990）。据报道，在压缩形成扭结后施加拉应变，在 LM 观察的尺度内扭结带会消失，但这种"可逆"现象还未被更高分辨率的测试技术所证实（Huh 等，1990）。

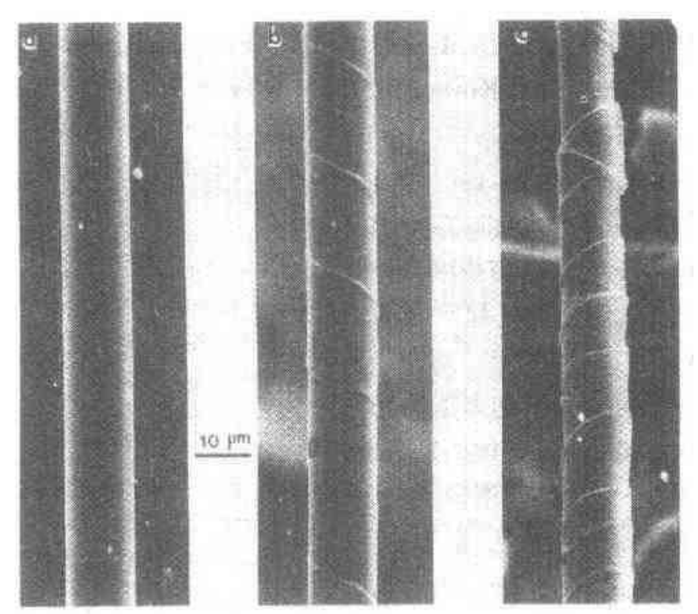


图 13-32 Kevlar 49 纤维表面的扭结带结构的 SEM 显微照片。(a)原始状态；(b)经过 3%的轴向压缩，在纤维表面出现扭结带结构；(c)当轴向压缩形变大于 3%时，形成更多的扭结带结构（DeTeresa，1985b）

据报道，扭结带的扭转角度与纤维结构和性能有密切关系（Van der Zwaag 和 Kampschoer，1988；Van der Zwaag 等，1989）。通过光学显微镜观察扭结带角度容易获得错误信息，因为它的分辨率不足以区分出单个的扭结结构（Martin 和 Thomas，1991；Vezie 等，1992）。而且也只有在适当的观察位置，也就是所谓的平面位置，才能获得正确的角度数据：α，扭结边缘偏离分子取向的角度变化；β，扭结边缘角度[见图 13-33（Vezie 等，1992）]。可以明显看出纤维结构与两个角度间的关系。如果 $\beta=\alpha/2$，则边界是对称的，扭

结是等容的。这是 PBZO 的结晶中的压缩扭结情况(Martin 和 Thomas,1991a,b)。如果 $\beta>\alpha/2$,则边界是不对称的,扭结部分的体积增加(结构单元间为张力)。大多数情况,像 PBZO 纤维的原纤和微原纤的扭结结构,属于这一类(Martin 和 Thomas,1991b)。如果 $\beta<\alpha/2$,则边界是不对称的,但扭结部分的体积减少(结构单元间为压力)(Vezie 等,1992)。在 PBZO 纤维晶体中,链轴方向扭结的典型尺寸为 30~50nm,这比 PBZO 的平均分子长度(约为 100nm)要小,且通过扭结边缘的分子链数恒定。这表明,在扭结中存在分子链局部相互协调的弯曲和/或以共价键连接的聚合物分子重新取向,而不是分子链断裂(Martin 和 Thomas,1989,1991b)。人们已应用计算模型来研究分子链重新取向的机理(Wierschke,1989;Klunzinger 和 Eby,1992)。

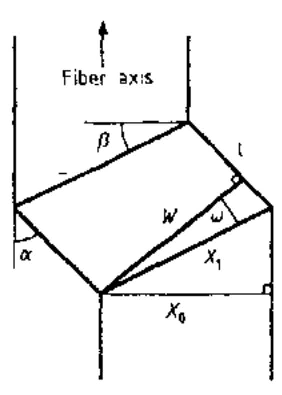


图 13-33 扭结带角度的度量(Vezie 等,1992)

• p. 634 •

关于扭结的形成和压缩破坏的机理还存在许多不同的观点。Argon 指出,对于复合材料,当沿取向方向施加的压力(σ)使局部无序排列的结构单元受到一个剪切力的作用,就会形成扭结结构,这一作用过程与取向偏差角度 ϕ_0 有关。压应力表示为

$$\sigma=\frac{\tau_s}{\phi_0} \tag{13-5}$$

其中 τ_s 是基体的塑性剪切强度(Argon,1972)。DeTeresa 认为扭结的形成与高性能聚合物纤维的弹性弯曲不稳定性有关,并且纤维的抗压强度与纵向剪切模量有关(DeTeresa 等,1982,1984,1985,1988)。Huh 发现,根据 Euler 弯曲模型,高性能聚合物纤维的抗压强度并不受纤维弯曲的限制,而是受原纤的制约(Huh 等,1990)。Van der Zwaag 认为扭结带在弹性不稳定发生之前形成,因此应归因于塑性形变过程(Van der Zwaag 和 Kampschoer,1988;Van der Zwaag 等,1989)。Northolt 认为压缩形变与玻璃化转变同样源于分子链柔顺性和分子间相互作用,因此在抗压强度和$(T_g)^2$之间存在一个经验关系式(Northolt,1981)。通过假设压缩屈服所作的功与玻璃化转变的活化能成比例,也可以定量推出这一结果(Northolt 和 Sikkema,1991)。

Attenburrow 和 Bassett 研究伸展链 PE 的扭结结构,发现伸展链形变会促进"细微"剪切的形成(Attenburrow 和 Bassett,1979)。Shigematsu 提出,扭结带的形成与 c 轴方向剪切作用和晶体间滑移的机理有关(Shigematsu 等,1985)。另外也有人提出了同一观点(Takahashi 等,1983;Miwa 等,1991a,b)。UHMW PE 的(110)〈001〉和(100)〈001〉滑移体系(Takahashi 等,1983)、Kevlar 的(200)〈001〉(Takahashi 等,1991a,b)、PBZT 的(010)〈001〉(Roche 等,1980)以及芳香族聚酯纤维的(110)〈001〉和(100)〈001〉(Takahashi 等,1991a,b;Xiao 和 Takahashi,1990)等滑移体系都分别与其扭结有关。但是在这一领域还存在许多问题有待进一步研究。

由于单丝容易弯曲,还没有找到令人满意的技术来测量它的轴向抗压强度,这是迄今为止研究单丝的压缩行为时遇到的一个突出问题。一些间接的测定方法得到利用,如弯曲梁(DeTeresa,1982,1984,1985),橡胶环(Sinclair,1950;GreenwoodRose,1974),张力反弹(Allen,1987),单丝嵌入复合材料(Drzal,1986),复合材料中的纤维断裂碎片(Ohsawa 等,

1990；Miwa 等，1991a，b)和复合材料测试。直接的测定方法是用微张力测试仪(MTM)(Fawaz 等，1992)和"纳米级压缩仪"(Macturk 等，1991)进行单丝的压缩测试。用不同方法测定相同纤维所获数据之间的关系还未曾建立，因此应谨慎对比不同方法测定的实验数据。

• p. 635 •

至今人们已在改善高性能聚合物纤维的抗压强度上投入了大量的努力。改变加工条件，形态结构和合成路线，通过加强分子链间的键接来增强剪切强度，在纤维表面包裹涂层，以及将单体熔人纤维然后使之聚合，这些方法都可用于改善纤维的抗压性能。在某些条件下抗压强度可以提高至 500～700MPa(Bhattacharya 等，1989；Chuah 等，1989)，但大部分情况下的抗压强度为 25～400MPa(Dang 等，1989；Kumar 和 Helminiak，1989a)。由于缺乏可靠的测试手段来测定单丝的抗压强度和压缩非线性行为，这些数据的可靠性还是存在问题的。据文献报道，在 PBZT/溶胶-凝胶微观复合材料膜中加人玻璃可以提高膜的抗压性能(Kovar 等，1989)。对 PBZT 和 PBZO 纤维进行相同处理，也能得到抗压强度提高的 PBZT 溶胶-凝胶和 PBZO/溶胶-凝胶微观复合材料(Kumar，1990a)。但至今还未见有取得重大成功的报道。

13.4.3 热性能

由于其芳香族化学性质，刚硬的分子链和高结晶度，所有芳香族高性能聚合物纤维都表现出很好的热稳定性。Kevlar 在 N_2 气氛 480℃下，空气中 380℃下不会分解(Yang，1989)。而PBZT 和 PBZO 的热性能更佳，热失重分析(TGA)表明，PBZO 在空气中的分解温度为 620℃。据报道在 371℃的空气中加热 200h，PBZO 的重量保留率为 78%，PBZT 为 70%。Kevlar，PBZT 和 PBZO 在其分解温度以下不会熔化，也不支持燃烧，但在高温下会发生碳化。它们在燃烧时只放出极少的烟(Goldfarb 等，1989)。所有 HPOPFs 都具有负的或很小的轴向热膨胀系数(CTE)，例如，Kevlar 的 $\alpha_c = -2\times10^{-6}$/℃，PBZT 为 -1 到 -2.5×10^{-6}/℃(Yang，1989)。对后者，外推得到完全取向状态下的 α_c 为 -7×10^{-6}/℃(Lusignea，1989)。正如分子动力学模拟和分子轨道计算所证实的那样，负值是由于分子的横向振动(Klunzinger 等，1991a，1992a；Klunzinger 和 Eby，1993；Macturk 等，1993)。因此这些纤维在高温下只有很小的收缩率和极高的热尺寸稳定性。表 13-7 列出了潮湿和干

表 13-7 通过热机械分析[a]测定的 Kevlar 49 和 PBZO 纤维的轴向热膨胀系数

($K^{-1}\times10^{-6}$)(Im 等，1989)

纤维	条件	所加负荷 (MPa)	升温扫描次数 1	2	3	4
PBZO	Dry	1.24	−10.8	−10.5	−10.6	−10.8
PBZO	Dry	62.1	−7.6	−8.2	−7.6	−7.4
PBZO	Wet[b]	1.24	−10.3	−10.8	−11.3	−11.9
Kevlar 49	Dry	0.62	−11.0	−11.8	−11.4	−11.3
Kevlar 49	Dry	31.0	−7.8	−7.8	−7.7	−7.7
Kevlar 49	Wet[b]	0.62	−1.5	−9.0	−9.6	−10.3

a 在氮气气氛中，加热速率 5℃/min；

b 潮湿条件是将纤维试样在水中浸泡 1min，然后在相对湿度为 100%的条件下存放 24h。

燥的 PBZO 及 Kevlar 49(在两种应力负载下)的热膨胀系数。在一定的张力作用下,经不同周期升温处理后的 CTE 值基本相同。处于低张力作用下的干、湿 PBZO 的结果也相同。而对于潮湿的 Kevlar 49,第一次升温扫描的结果与第二次有很大差别,从 -1.5 到 $9.0\times10^{-6}/℃$。PBZO 和 Kevlar 49 的这一不同点是由于它们的保湿能力不同。

当 Vectran HS 在 25~250℃温度范围内保存 24h 后,其强度保留 85%,比 Kevlar 29 要好。但经高温处理的 Vectran,由于其热塑性特点,强度不如溶液纺丝的芳香族聚酰胺纤维(Beers 和 Ramirez,1990)。如图 13-34 所示的应力-应变曲线,UHMW PE 纤维(Dyneema SK 60)的拉伸强度和模量随温度降低(低至 -30℃)而升高。在 130℃加热 3h,拉伸强度和模量约保留 80%(Ohta 等,1988)。

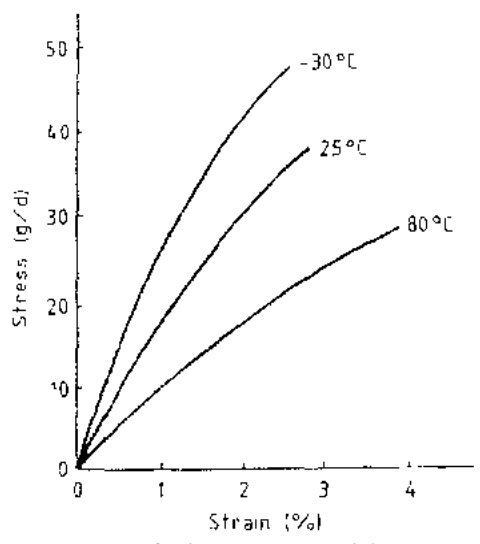


图 13-34 温度对 UHMW PE 纤维(Dyneema SK60)的应力-应变行为的影响(After Science and Technology Center of Osaka,1987)

· p. 636 ·

13.4.4 其它性能

高性能聚合物纤维对大多数溶剂具有耐水解和耐化学性。为了评价 PBZT 纤维的水解稳定性,将其浸于 120℃pH 值为 5 的缓冲溶液中,发现它的稳定性极高,强于其它增强有机纤维。PBZT 纤维在 250~300℃真空条件下干燥后,其吸湿率<1 wt%。这一结果说明 PBZT 不会被水解。对于 Kevlar 纤维,虽然多数有机溶剂对它没有影响,但高温高浓度的强酸强碱对它有化学侵蚀作用。芳香族聚酯纤维的耐溶剂性能较 UHMW PE 差。表13-8列出的数据表明,Spectra 纤维在各种化学溶剂中浸泡六个月后,其原始强度几乎保持不变(Allied Signal 纤维数据表,1990)。

· p. 637 ·

表 13-8 在各种溶剂中浸泡 6 个月后,和芳族聚酰胺纤维的强度保留率(%)
(Allied Signal Fiber Date Sheet,1990)

溶剂	Spectrsa 900	Aramid fiber
海水	100	100
10%洗涤溶液	100	100
水力(系统用)流体	100	100
煤油	100	100
汽油	100	93
甲苯	100	72
全氯乙烯	100	75
冰醋酸	100	82
1 M 盐酸	100	40
5 M 氢氧化钠	100	42
氢氧化铵(29%)	100	70
次磷酸盐溶液(10%)	100	79
Clorox 漂白液 (5.25%次氯酸钠)	91	0

研究一系列聚合物辐射稳定性的结果发现,高性能聚合物纤维是最佳的抗电子辐射体(Kumar 和 Adams,1990b)。但是,Kevlar 会被 UV 辐射所分解。在佛罗里达经过 5 周的阳光曝晒,较薄的织物会损失 50%的强度,但较厚织物被损伤的

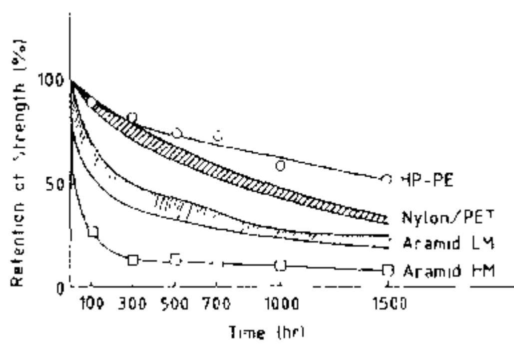


图 13-35 几种纤维光照稳定性的比较(Ward，1987)

表面会产生自我屏蔽作用，从而保持纤维大部分强度(Fitzgerald 和 Irwin，1991)。PBZT 纤维经过 UV 照射后仍保有较高的拉伸强度。无论是 PBZT 的初纺(AS)纤维还是热处理(HT)纤维，在用碳弧老化试验机(GM 测试)进行的测试中都没有观察到强度损失。图 13-35 是对比各种纤维经过光照后的强度保留百分比。可以看到，UHMW PE 纤维具有优异的光照稳定性(Allied Signal 纤维数据表，1990)。

除 UHMW PE 外的大部分高性能聚合物纤维具有优异的尺寸稳定性。例如，Kevlar 在 160℃干燥的空气中，在沸水中，或在极高的相对湿度中，甚至吸湿率高达 7.5%时，仅表现出可忽略的尺寸变化(Fitzgerald 和 Irwin，1991)。高性能聚合物纤维同时还具有很高的介电性能。高介电强度加上良好的耐高温性和防潮性能，使其可以提供有效的防漏电保护。所有这些优点再加上尺寸稳定性和低热膨胀系数，使得高性能聚合物纤维在特种电子器件方面得到应用。

· p. 638 ·

复合材料的介电常数和损耗角正切值可以衡量其雷达透视度。由于复合材料通常的纤维-树脂比为 60：40，所以纤维的选择会决定复合材料的介电性能。实际上，在电积淀的陶瓷膜材料中遇到的有关透射比的问题，大多是由于在介电常数不同的两种材料的界面上发生电磁反射。介电常数差别越小，反射越小。表 13-9 列出了一些复合材料的介电常数(Anderson 和 Nguyen，1992；Cordova 和 Collier，1992；Harper 等，1992)。由于高性能聚合物纤维具有较低的介电常数和较小的损耗角正切值，可应用于电积淀的陶瓷膜材料。与碳纤维复合材料相比，高性能聚合物纤维更适于做为具有低雷达可监测度的材料使用。另一个令人感兴趣的方面是由于 PBZT 和 PBZO 的共轭 π-结构，它们是第三代非线性光学材料的理想选择。它们具有很高的光破坏底限，在较短脉冲皮秒级的作用下，高达 10GW/cm²。(Rao 等，1986；Prasad，1989；Goldfarb 和 Medrano，1989；Goldfarb 等，1989；Lee 等，1991)。

表 13-9 一些复合材料的介电常数

(DuPont Product Literature，1988；Anderson 和 Nguyen，1992；Cordova 和 Collier，1992；Harper 等，1992)[a]

纤维/基体	介电常数	损耗角正切值
Spectra 1000/聚酯	2.4	0.007
Kevlar 49/聚酯	3.5	0.025
石英/聚酯	3.5	0.017
玻璃/聚酯	4.3	0.015
聚酯树脂	2.7−3.2	0.005−0.02
Spectra 1000/环氧	2.7	0.017
Kevlar 49/环氧	4.1	0.017
石英/环氧	3.5	0.017
玻璃/环氧	4.2	0.018
环氧树脂	3.0−3.4	0.01−0.03

a 数据在 10 GHz，23℃条件下测定。

13.4.5 高性能聚合物纤维的应用

经过近 20 年的生产制造，Kevlar 在高性能聚合物纤维市场上起到重要作用。由于 Kevlar 纤维具备优异的强度、模量、硬

度、热稳定性和重量轻等特点，在众多领域得到应用，可以制成复合材料、防弹制品、纺织品、轮胎、绳索、电缆和纸浆。Kevlar 复合材料在静态和动态条件下通常可以保持大部分的拉伸强度。它还可以为复合材料提供低密度、良好的层压性能和抗冲击性能等优点。尽管它的抗压强度较差，Kevlar 49/环氧树脂复合材料在高度弯曲时，不会发生像石墨和玻璃纤维复合材料那样的毁灭性破坏。除非条件极端恶劣，Kevlar 复合材料的环境稳定性一般是很好的(Yang，1989；Fitzgerald 和 Irwin)。

由于 PBZT 和 PBZO 纤维的拉伸性能，热氧化稳定性，耐化学和水解性，介电性和非线性光学行为，它们极有可能广泛应用于复合材料以及航空航海，防弹防火，体育设施，电缆，多层线路和非线性光学器件。据报道，PBZT 和 PBZO 复合材料的拉伸性能比 Kevlar 49、S 玻璃纤维增强材料更强。

UHMW PE 在低温应用中具有良好的抗冲击、抗切割和抗磨损性能。Spectra 吸收的冲击能量是玻璃、芳香族聚酰胺和石墨的 20 倍。因此它被认为是最佳的防弹纤维，并广泛应用于掩蔽材料、防切割服装和手套。由于其重量轻、拉伸强度和模量高、吸湿性差和耐化学性好等特点，它适于制作线、绳、电缆、索具、帆和用于航空航海的复合材料(Ladizesky 和 Ward，1986；Ohta 等，1988；Allied Signal 纤维数据表)。

Vectran 和 Technora 纤维强度高，蠕变程度低，具有优异的耐磨损、耐化学性和耐潮性能，并且在很宽的温度范围内能保持良好的性能，所以在适当的温度范围可应用于增强复合材料、绳索、抗化学侵蚀的外包装、运动器械等方面(Yang，1989；Beers 和 Ramirez，1990)。

• p. 639 •

刚性棒状聚合物的一个令人感兴趣的应用领域是"分子复合材料"，即在分子水平上模拟纤维增强复合材料，制备一种在一定程度上各向同性的刚硬棒状聚合物与柔性链基体聚合物的混合体系。这一概念最初是在 20 世纪 70 年代初提出的，80 年代初开始有文献报道(Takayanagi 等，1980；Hwang 等，1983)。目前有几种方法达到这一目的：(1) Takayanagi 将刚性的结晶聚合物(如 PPTA)和各种柔性聚合物基体(如丁腈橡胶，尼龙 6 和尼龙 66)仔细研磨并混合(Takayanagi 等，1980；Takayanagi，1984)；(2)依靠溶液动力学的指导[理论(Flory，1978)与实验(Hwang 等，1983)]，Hwang，Helminiak 及其合作者将刚硬棒状聚合物(如 PBZT)与各种柔性链基体聚合物(如芳香族杂环半柔性聚合物或线圈状尼龙聚合物)共同溶解于强酸，然后将这种各向同性的混合溶液迅速凝固，使各组分"冻结"在分散状态(Helminiak 等，1980；Kozakiewicz，1986，Hwang 等，1986)；(3) Lenke 和 Wiff 将刚硬棒状分子(如多偶氮次甲基)在基体预聚物(如尼龙 6)中聚合，然后将预聚物聚合形成原位分子复合材料(USP 5，068，291；Wiff 和 Lenke，1992)。用分子复合材料制得的纤维和薄膜具有优异的机械性能和热性能，它坚韧，且有良好的耐化学和环境性能。另外，也可避免由于传统纤维增强复合材料中的纤维与基体的 CTE 不相匹配所导致的界面破损(Wiff 等，1988；Adams 和 Kumar，1992)。在分子复合材料的制备过程中，对具体操作有极高的要求，否则刚硬棒状聚合物分子不会完全分散在基体中，而是形成微区(Maclachlan 等，1987)。目前正在研制许多新型分子复合材料体系，研究重点是改善其加工性能(Kovar 等，1989；National Materials Advisory Board，1992；Wiff 和 Lenke，1992；Adams 和 Kumar，1992)。

13.5 其它高性能纤维

随着纤维科学与技术的进步，高性能的定义逐渐扩展。一些具有独特功能，能满足特殊需要的特种聚合物纤维也被认为是高性能纤维。除了应用于建筑材料，运动器械，汽车飞机的零部件外，在过去10年间，聚合物纤维还广泛应用于生物医学，药学，食品和其它物理及化学的相关领域。越来越多的新型纤维产品被开发出来，同时为了应付激烈的竞争，人们在研究工作中也投入了越来越多的努力。由于在这一领域使用了众多的纤维材料，且各种新型纤维制品不断大量涌现，在此，仅将一些相对成熟并相对活跃的研究领域加以详细介绍。

13.5.1 医用纤维

生物医学是未来高性能纤维最新也是最有前途的应用领域之一。用于这一领域的纤维材料主要可分为三类：(1)外科用材料，如缝合线，人造皮肤和肌腱，通过同种成型术制作胸腹腔间的膈，以及人造血管；(2)具有分离、浓缩和纯化功能的生物和化学膜(例如，人工肾脏和肺)；(3)用于固定酶和微生物的生化反应物载体(见第14卷)。

13.5.1.1 外科用纤维

· p. 640 ·

目前常用的缝合线分为可吸收和不可吸收两种。理想的缝合线应是单丝，有一定的机械强度和光洁的表面，能够顺利地通过皮肤。它应该具备生物相容性，无毒，并可在预定时间内被活性生物体吸收。与天然材料的缝合线相比，聚合物纤维具备更高的机械强度，均一性和抗微生物性。还可以通过调整合成聚合物纤维的组成和结构来控制其物理化学性质(Lyman，1991；Chu，1991)(见第14卷相关章节)。

很长一段时间，兽肠线是唯一可被吸收的缝合线。在本世纪60～70年代由American Cyanamid公司研制成功的聚羟基乙酸(PGA)Dexon是第一种满足这一要求的聚合物缝合线。它的分子结构为$[—O—CH_2—CO—]_n$，是由羟基乙酸($HO—CH_2—COOH$)缩聚而成的。由熔融纺丝法制备的PGA纤维具备很高的分子量(M_w：10 000～100 000)和结晶度，T_m为224～226℃，密度为1.50～1.64g/cm^3，并且不溶于普通溶剂。实验室和医院临床研究表明，Dexon具有优良的生物相容性，可预计的吸收时间，柔顺且易于使用，打结安全可靠，并具有较高的拉伸强度。它是目前可获得的强度最好的缝合线之一[参见表13-10(Privalova和Zaikov，1990)]。通常情况下，这种缝合线可以在60～90天内被人体吸收，但有些时候，经过一两年也不能被完全吸收(Privalova和Zaikov，1990；Hongu和Philips，1990)。近

表13-10 一些缝合线材料的打结强度(按USP标准3～0标度[a])(Privalova和Zaikov，1990)

缝给材料	打结强度
蚕线	1.54
兽肠线	1.73
棉花	1.23
聚酯	1.63
尼龙	1.54
聚乙烯	1.41
聚丙烯	1.50
聚羟基乙酸	2.09
不锈钢	2.36

a 在美国药典标准中，打结强度的单位是lb。

来，PGA 的使用量迅速增长。一个令人感兴趣的用途是在纺丝浆液中加入药物和/或生物添加剂，制成生物活性纤维，其种类及功能包括抗菌、麻醉、消炎、维持人体内环境稳定、抗凝血、放射性、含酶和 X 射线衬比度(X-ray contrast)。除了制成缝合线外，PGA 还可做成纺织纱布和海绵状物质用于包扎出血器官。

• p. 641 •

以 PGA 纤维作为缝合线还存在一些缺点。这种纤维过于刚硬，不适于作成单根缝合线，容易引起伤口感染。尽管在过去 10 年的使用中积累了大量经验，但它应用于活性生物体时的物理、化学和生物医学性质还不是十分清楚。而且当组织表面需要保持舒展时，不适合使用 PGA 缝合线。为了改进以 PGA 为基础的缝合线的性能，人们做了大量研究工作，并且由 Johnson and Johnson 公司研制出 Maxon 产品。大量努力集中于将 PGA 与内酯共聚，所得共聚物的 T_m 和结晶度都较 PGA 均聚物低。这有利于减少缝合线的吸收时间，增加柔顺性并降低加工温度。由于多数药物和生物活性添加剂的分解温度低，所以降低加工温度有利于生产生物活性纤维。

人造皮肤主要应用于治疗烧伤。治疗皮肤通常有三种方法可供选择：培养患者自身的皮肤；天然材料和聚合物材料。培养人类自己的皮肤是好办法，但是在大面积烧伤的情况下，还没有成功地移植他人皮肤的先例，所以人造皮肤成为必需。由聚氨酯和 Kevlar 纤维制成的非纺织物的聚合物材料可以用于人造皮肤。前者具备良好的相容性、弹性和透气性；后者具备优异的机械性能(Takakuda，1991)。

• p. 642 •

另一种颇具发展前景的人造皮肤是由属于多糖的甲壳质和脱乙酰壳多糖化合物制备的非纺织纤维产品。脱乙酰壳多糖是(1-4)连接的 2-氨基-2-脱氧-β-D-葡糖，它的 N-乙酰基取代产物便是甲壳质。如图 13-36 所示，它们的结构与纤维素相似。甲壳质和脱乙酰壳多糖化合物在自然界中分布广泛，可以通过溶液纺丝技术制成纤维。研究结果表明，这类

图 13-36　(a)纤维素；(b)甲壳质；(c)脱乙酰壳多糖的化学结构

纤维在干燥条件下的拉伸强度为1.2～2.6g/d,潮湿条件下降为0.15～1.2g/d。它的打结强度为0.1～2g/d,断裂伸长率为3%～35%。所有甲壳质和脱乙酰壳多糖化合物都是无毒的,可生物降解的,与生物体具有高度的相容性并可被人体吸收。实验室安全测试和医院的临床测试都表明它们适于作为医用材料(Hirano 和 Tokura,1982;Hirano 等,1986;Shimahara,1990;Sakurai,1990;Iizuka,1990;Mochizuki 和 Yamashita,1990)。时至今日,这种物质已被制成粉末和片剂,用于药物和营养物质的控制释放,透析膜,可吸收的缝合线和用以愈合和包扎伤口的人造皮肤。但是其胶束分子结构对化学溶剂有强烈的排斥作用,难以找到合适的溶剂溶解它们,因此限制了它们更为广泛的应用。这类物质的结构与人类表皮伤口愈合时的新生细胞有较高的亲合性,且具有其它优异的生物性能,因此将会成为人造皮肤的一种主要原料。如果其加工性能和机械性能得到进一步改善,它也将成为制造缝合线和人造肌腱的理想材料。

制造人工肌腱需要具有良好动态机械性能的强力纤维,这类材料除了要具备生物相容性,还要有好的抗疲劳和降低摩擦力的性能,与骨骼有良好的界面接触,对所处位置有高度适应性并有助于活体内的人体组织在其表面生长。一些常用的聚合物纤维材料,如聚丙烯(PP),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),Kevlar,Teflon,PE,纤维增强的聚氨酯和碳纤维复合材料,已用于制造人造肌腱。一些生物可吸收性的聚合物纤维也在这方面得到应用,如 PGA 和甲壳素类物质(Snyder,1991)。

13.5.1.2 生物与化学纤维膜

与呼吸系统和皮肤类似,肾脏是人体内的一个主要代谢器官。当肾脏功能减退,各种在正常情况下由肾脏排出的代谢物质在人体内积累,导致病变。代谢能力的降低必须由人工肾脏来弥补,以保持人体内的物质平衡。全世界每年有两千多万成功使用人工肾脏的病例,使用人工肾脏的病人数量也在不断增长(Hongu 和 Philips,1990)。有些人依靠它存活了25年。虽然人工肾脏还不具备全部肾功能,但通过它可将血液中无用和有毒的代谢产物及过多的水排出体外。

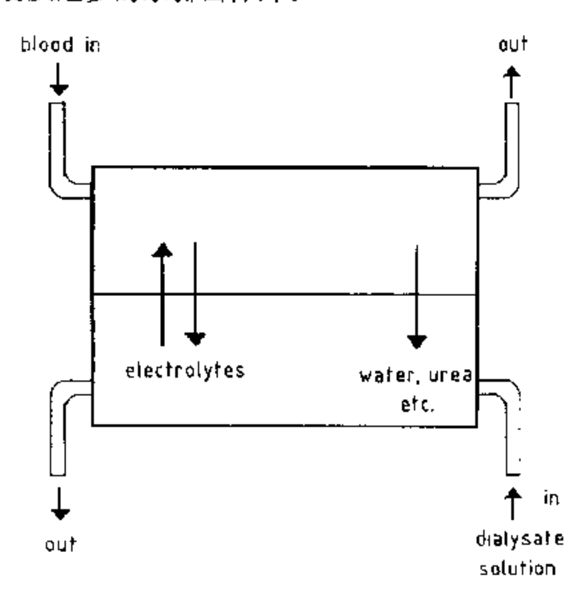


图 13-37 人工肾的功能示意图

• p. 643 •

众所周知,中空纤维具有巨大的比表面积和优化的排列密度,可以作为纯化膜(Lloyd,1985;Ikada,1991)。纤维的直径通常为200μm。它们相互平行排列或错开小角度排列。血液流经中空纤维的中间部分,而渗析液从周围流过。利用压差,可以滤出多余的水分;而血液和透析液中的小分子溶质,如电解质和尿素蛋白等,由于存在浓度差,它们也可以通过纤维膜(如图13-37所示)。纤维素及其衍生物占据中空纤维膜材料市场的80%(Ikada,1991)。硝酸纤维素(Collodion)是第一例用于血液透析的纤维膜。作为由

cuoxan 方法制得的新一代纤维素，Cuprophane 中空纤维膜是目前广泛应用的一种。用熔融纺丝和溶液纺丝制备的醋酸纤维素中空纤维膜也大量实现商品化。尽管过去几年已有大量新型聚合物纤维膜被研制开发出来，Cuprophane 中空纤维仍被作为人造肾脏的首选材料，这是由于其优异的生物性质，可透过性，机械性能和低成本。

目前的研究方向主要集中于提高膜的选择透过性。血液中对肾脏有害的蛋白质分子量为 10 000 到 30 000，而一些有益成分如白蛋白的分子量为 70 000。因此必须有一种合适的膜，能够让分子量 20 000 左右的蛋白质通过，而保留住 70 000 左右的蛋白分子。利用改性的纤维素中空纤维可以使高性能聚合物纤维具有更多更大的孔，以提高中等大小的分子的超滤速度。在纤维素纤维表面涂布或接枝一些功能材料，也会提高纤维膜的性能(Ikada，1991；Corretge 等，1988)。作为替代品，由聚砜(PSF)，聚丙烯腈(PAN)，聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等制备的新型聚合物中空纤维也被商品化，它们可以为亲水性差的分子提供充分的可透过性。尤其是 PSF，由于其优异的耐化学性能，已在膜应用方面得到深入研究(Pusch 和 Walsh，1982)。

肺是用于气体交换和为血液提供氧气并排出二氧化碳的器官。人工肺最初的发展是为了在心脏手术时代替行使肺的功能，并得到广泛应用。它也可以作为呼吸辅助设施长期实用，来帮助病人(在美国每年约有 250 000 人)的呼吸(Hongu 和 Philips，1990)。成功的人工肺必须能提供有效的气体-血液接触，以确保每分钟使 5 升血液达到近于 100%的氧饱和状态。同时，它还必须排出适当量的 CO_2，以确保不会引起呼吸酸中毒(CO_2 含量过高)或是碱中毒(CO_2 缺乏)。此外，它还不能引起任何有害的副作用。这一领域的突破性成果是开发出由不同组分构成的疏水膜，如微孔 PP 中空纤维膜和 Teflon 膜。气体可以自由通过疏水膜中的孔，血液则不行，因为血细胞及血液中的多数成分是亲水性的。PP 微孔膜提供的 O_2 和 CO_2 气体的交换速率是 Cellophane 的 4 倍。但是，微孔膜对血浆中的成分有破坏作用，而且经过长期使用，膜上的气体通道会被液体堵塞，气体交换速率逐渐下降。因此，大多数的人工肺只能维持一周左右的使用时间。为了克服这一缺点，可以用生物活性剂，如白蛋白，处理纤维表面。

· p. 644 ·

由 PTFE 和聚酯制成的中空纤维或织物管道是众所周知的两种人造血管。前者具有优异的生物相容性和抗凝血性，但不能用于制造小直径的血管。后者具有良好的生物相容性和机械性能，较差的抗凝血性。最近已用聚酯成功地制成了非常细的血管(Hongu 和 Philips，1990；Ikada，1991)。

13.5.1.3 生物活性剂的纤维载体

酶和微生物的利用是一个新的发展领域，由此可以制造多种有不同用途的抗生素、维生素，氨基酸和激素。但是在已发现的 2000 多种可用于生物反应的酶中，只有几种获得商品化。像酶这样的生物活性物质在自由状态下被使用时存在许多弱点。它们不够稳定，特别是在极端的温度和 pH 值条件下使用。它们是水溶性的，因此很难从被作用物及产物中分离出来，难以重复利用。在临床应用中，自由态的酶会引起免疫反应，迅速失去活性。解决上述问题的一个方法是定位。纤维，特别是多孔的，非圆形截面的中空纤维，已被应用于生物反应。通常使用的定位技术有两种：酶通过共价键连接在纤维载体上；酶通过离子键

或物理作用吸附在纤维载体上。聚合物纤维不仅可以作为载体,也可以作为分离两种溶液本体的屏障。生物活性剂可以附着在纤维的表面,也可被包裹在纤维两络内部。被酶作用的分子可以自由通过纤维膜,与酶或微生物发生作用。产物分子则可以通过相反方向输送。但是对于高分子量的物质,它们在纤维膜的两个方向上都是难以通过的。举例来说,青霉素酰基转移酶可以连接在孔数较少的PAN纤维上,用以制造6-氨基青霉素,作为活性青霉素的原料,每年的产量可达几千吨。在用于制造醋酸的生物反应中,醋酸杆菌吸附在棉花状PP纤维上参加反应,而且通过置换掉失去活性的酶可以重复利用载体纤维。这样的纤维还可以制成滤纸或非纺织织物并用于生物传感器。

13.5.2 用于超导材料的聚合物纤维原料

• p. 645 •

能在液氮温度以上表现出超导性能的新型氧化物的开发,开创了材料物理研究的新领域。研制超导纤维可以满足大量潜在的新的需要(Goto,1987a,b,1988a,b,c),并已在世界范围展开。目前有多种制造超导纤维的纺丝加工技术,如悬浮法溶液纺丝,溶胶-凝胶纺丝和熔融纺丝。这些方法中,悬浮法溶液纺丝技术较为成熟,并在加工方法多样性上占有优势。从而应用于超导聚合物纤维纺丝工艺。

13.5.2.1 由超导氧化物和聚乙烯醇的混合物制得的纤维

悬浮法溶液纺丝是生产超导聚合物纤维的主要方法(Goto,1987a,1987b,1988a,1988b,1988c)。将氧化物的粉末和分散剂加入PVA溶液制成纺丝用浆液,将其从喷丝孔中挤出并通过凝固浴。初纺纤维经过热处理制成超导纤维。纺丝用的浆液有两种,水性溶液和非水性溶液。对前者来说,通常用Y_2O_3、$BaCO_3$和CuO粉末作为原料制备超导体$Y_1Ba_2Cu_3O_x$。将超导体的粉末和分散剂(离子型+非离子型)制成水溶液,加入PVA溶液制成纺丝用的浆液。纺丝溶液挤出后使用的凝固剂为(Na_2SO_4+NaOH)。经过清洗并干燥的初纺纤维在O_2气氛下于980℃加热5min,然后以100℃/h的速度冷却至室温。在这一过程中,PVA分解,超导纤维形成。至于后者(非水性溶液),溶解PVA选用的溶剂为二甲基亚砜(DMSO),凝固剂为甲醇,超导体选用$Ln_1Ba_2Cu_3O_x$(其中Ln=Er,Ho,Dy)。PVA的聚合度(DP)对于纤维纺丝和纤维性能有极大影响。如果DP<2 450或>16 000,则不能进行纺丝。如果DP在3 300到12 100范围内,随着DP升高,纤维的超导性能提高。但是这种纤维的超导性能还不能适应实际需要。

13.5.2.2 导电聚合物纤维

早在20世纪30年代,理论研究表明有可能存在导电的聚合物材料(Jones,1937)。在近20年中,有关导电聚合物的研究越来越活跃。现在人们最感兴趣的聚合物有多炔、聚噻吩、聚吡咯和聚对苯二乙烯。所有这些导电聚合物的共同特点是分子主链上的共轭结构,这是导电聚合物的先决条件。但正是这种高度共轭结构使大多数导电聚合物加工困难。目前有几种方法用来制备导电聚合物。"Durham"路线是通过三步法合成导电聚合物的(Feast和Winter,1985)。第一步将可溶性的聚合物预聚体制成纤维,第二步将预聚体聚合,形成有共轭结构的聚合物纤维,第三步通过掺杂形成导电性的聚合物体系。例如,以

3,6-二三氟甲基五环-[6.2.0.0]癸(dec)-9-烯(ene)作为单体,合成在室温相当稳定的且容易加工的预聚物。然后将预聚物加热至75℃,除去六氟-邻二甲苯,制得聚多烯。聚(2,5-乙烯基噻吩)和聚(2,5-乙烯基呋喃)也可以通过这种方法制得(Jen,1987;Yamada,1987)。它的主要缺点是由预聚体制成的聚合物纤维不能再重复加工,因此这一技术的应用受到限制。

• p. 646 •

Sato 用可被一般有机溶剂(如 $CHCl_3$ 和四氢呋喃,THF)溶解的 3-烷基噻吩进行聚合,所得聚合物可以通过熔融纺丝技术制成导电纤维(Sato,1987)。在基膜中部的孔洞中合成聚杂环体系是制备导电聚合物的另一途径。这种膜具有线型和圆柱状的孔,能将单体溶液和化学氧化剂溶液分开。单体和氧化剂通过孔隙相互扩散,完成合成反应。聚吡咯和聚(3-甲基噻吩)纤维都是通过这种方法制得的(Cai 和 Martin,1989)。由含有金属酞菁化合物的 PBZT 和 PPTA 的纺丝浆液也可以制成导电纤维。随着金属酞菁化合物含量的增加,纤维的力学性能降低。但是生产这种导电聚合物纤维的最优加工条件还未建立。一些由溶液纺丝制成的梯状聚合物也可用于制造导电聚合物纤维(Little,1964;Blythe,1979;Wynne 等,1985;Polis 等,1989)。

尽管导电聚合物纤维要达到实际应用的目标还有很长一段路要走,但所有这些努力都将推动这一领域中的研究工作向更高水平发展。对于21世纪的科学技术发展,导电聚合物材料是一种极具吸引力的高性能材料,可以预计,在下一个十年当中,这一领域将会取得突破性进展。

13.6 未来展望

本文仅对几种有代表性的高性能聚合物纤维加以概述,并不期望对这一领域进行全面的评述,甚至不能全面描述所有研究方向。然而,在此明确了一些材料新的或潜在的功能水平,以期引起研究聚合物性能的材料科学家的兴趣。到2000年,可以预计高性能纤维的消费量将增长10倍,但是真正取代较高密度材料的前景还不明朗。航空工业的发展促使在飞机和航天器中应用更新,更轻,更强,更牢固,更耐久,更结实,加工性能更好,甚至能更好地躲避雷达监测的纤维。目前取得的一些成果,如无需停降、无需中途加油便可环绕地球的飞行器(Voyager),和一些巨大的研究项目,如"东方快车"以及在2h内从纽约飞抵东京的3.15国家航天计划等,都是复合材料取得进展的鲜明例证。

在对纤维的了解认识中仍存在着许多有待解决的问题。只有懂得了强度,牢固性,压缩破坏和高性能纤维中的物质迁移的本质机理,我们才能设计新的分子结构和新的加工方法,来克服目前的局限性。这些勤奋的工作将会获得成功,并在科技领域取得巨大的回报。

• p. 647 •

从世界范围内对高级复合材料的需求来看,到21世纪早期,工业和其它应用将占其市场需求的55%,而航空航天方面的需求将下降到45%(National Materials Advisory Board,1992)。因此当纤维的性能达到标准后,降低生产和加工成本,乃至研制新型低成本的高性能聚合物成为关键问题。可以预计,如果纤维的成本下降到每磅几美元,那么它的

需求将会增长10倍(National Materials Advisory Board,1992)。

另外,聚合物分子结构的可设计性使我们能获得大量性能不同的材料,这使它在特殊性能材料的研究领域中颇具吸引力。在种类日益增多的高性能材料中,用于高效分离和能够导电的特种聚合物均为新型材料。我们有理由相信,随着材料科学和加工技术的迅速发展,还会有更多的新型聚合物纤维出现,不断推动高性能纤维技术的发展。"文明的发展会受到所用材料的促进或制约"Sir George Padget Thompson.

13.7 参考文献

Adams, W. W., Eby, R. K. (1987), *MRS Bull.* Nov./Dec., p. 22.

Adams. W. W., Kumar, S. (1992), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*: Uhlmann, D. R., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, p. 343.

Adams, W. W., Azaroff, L. V., Kulshreshtha, A. K. (1979), *Z. Kristallogr. 150*, 321.

Adams, W. W., Briber, R. M., Sherman, E. S., Porter, R. S., Thomas, E. L. (1985), *Polymer 26*, 17.

Adams, W. W., Grieshop, T., Helminiak, T., Hunsaker, M., O'Brien, J. F., Altieri, M., Bai, S. J., Brandt, M., Fratini, A. V., Hwang, W.-F., Price, G. E., Soloski, E., Haddock, T., Krause, S. J., Lenhert, P. G. (1986), AFWAL-TR-86-4011.

Agosti, E., Zerbi, G., Ward, I. M. (1992), *Polymer 33*, 5219.

Aharoni, S. M. (1985), *Macromolecules 18*, 2624.

Allen, S. R. (1987), *J. Mater. Sci 22*, 853.

Allen, S. R., Farris, R. J. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*. Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.), Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol 134, p. 297.

Allen, S R., Filippov, A. G., Farris, R. J., Thomas, E. L., Chenevey, E. C. (1981 a), *Macromolecules 14*, 1138.

Allen, S. R., Filippov, A. G., Farris, R. J., Thomas, E. L. (1981 b), *J. Appl. Polym. Sci. 26*, 291.

Allen, S. R., Farris, R. J., Thomas, E. L. (1985), *J. Mater Sci. 20*, 2727.

Allied Signal (1990), Fiber Data Sheet.

Anderson, B. E., Nguyen, H. X. (1992), in: *37th Int. SAMPE Symp. and Exhib.*: Grimes, G. C., Turpin, R., Forsberg, G., Rasmussan, B. M., Whitney, J. (Eds.). Anaheim, CA: Vol. 37, p. 850.

Argon, A. S. (1972), in: *Treatise on Materials Science and Technology*. New York: Academic Press, p. 79.

Arnold, F. E. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 75.

Arpin, M. (1976), *Macromolecules 9*, 585.

Arpin, M., Strazielle, C. (1977), *Polymer 18*, 591.

Attenburrow, G. E., Bassett, D. C. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 2679.

Baird, D. G. (1978), in: *Liquid Crystalline Order in Polymers*. Blunstein, A. (Ed.). New York: Academic, Chap. 7.

Barham, P. J., Keller, A. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 2281.

Beers, D. E., Ramirez, J. E. (1990), *J. Text. Inst. 81*, 561.

Berry, G. C. (1989). in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 181.

Bhattacharya, S., Chuah, H. H., Dotrong, M., Wei, K. H., Wang, C. S., Vezie, D., Day, A., Adams, W. W. (1989), *Proc. Polym. Mater. Sci. Eng. (ACS) 60*, 512.

Blumstein, A. (1984), in: *Polymeric Liquid Crystals*: Blunstein, A. (Ed.). New York: Plenum, p. 154.

Blythe, A. R. (1979), *Electrical Properties of Polymers*. New York: Cambridge Univ. Press.

Brelsford, G. L., Krigbaum, W. R. (1991), in: *Liquid Crystallinity in Polymers*: Ciferri, A. (Ed.). New York: VCH, p. 61.

Bunn, C. W. (1939), *Trans. Faraday Soc. 35*, 482.

Busing, W. R. (1990), *Macromolecules 23*, 4608.

C & E News (1987), *65 (29)*, p. 34.

Cai, Z., Martin, C. R. (1989). *J. Am. Chem. Soc. 111*, 4138.

Capaccio, G., Ward, I. M. (1974), *Polymer 15*, 233.

Chang, H. W., Weedon, G. C. (1986), *Polym. News 12*, 102.

Chenevey, E. C., Timmons, W. D. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 245.

Chu, C. C. (1991), in: *High-Tech Fibrous Materials, ACS Symp. Series 457*: Vigo, T. L., Turbak, A. F. (Eds.). Washington, D.C.: ACS, p. 167.

Chuah, H. H., Tsai, T. T., Wei, K. H., Wang, C. S., Arnold, F. E. (1989), *Polym. Mater. Sci. Eng. 60*, 517.

Ciferri, A. (1975), *Polym. Eng. Sci. 15*, 191.

Ciferri, A., Ward, I. M. (1979), *Ultrahigh Modulus Polymers*. London: Applied Science.

Collings, P. J. (1990), *Liquid Crystals*. NJ: Princeton Univ. Press.

Conibeer, C. J., Lin, K. Z., Edward, G. H. (1990), *Mater. Forum 14*, 224.

Cordova, D. S., Collier, L. S. (1992), in: *37th Int. SAMPE Symp. and Exhib.*: Grimes, G. C., Turpin, R., Forsberg, G., Rasmussan, B. M., Whitney, J. (Eds.). Anaheim, CA: Vol. 37, p. 1406.

Corretge, E., Kishida, A., Konish, H., Ikada, Y. (1988), in: *Polymers in Medicine III*: Migliaresi, C. et al. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 61.

Crosby, C. R., Ford, N. C., Karasz, F. E., Langley, K. H. (1981), *J. Chem. Phys. 75(9)*, 4298.

Dang, T. D., Tan, L. S., Wei, K. H., Chuah, H. H., Arnold, F. E. (1989), *Polym. Mater. Sci. Eng. 60*, 424.

Delmonte, J. (1985), *Origins of Materials and Processes*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co., Inc., pp. 295.

DeTeresa, S. J., Farris, R. J., Porter, R. S. (1982), *Polym. Compos. 3*, 57.

DeTeresa, S. J., Allen, S. R., Farris, R. J., Porter, R. S. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 57.

DeTeresa, S. J., Porter, R. S., Farris, R. J. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1645.

DeTeresa, S. J., Porter, R. S., Farris, R. J. (1988), *J Mater. Sci. 23*, 1886.

Dobb, M. G. (1979), *Polymer 20*, 1284.
Dobb, M. G. (1985), in: *Strong Fibers*: Watt, W., Perov, B. V. (Eds.). North-Holland: Elsevier Science Publishers, Part 3, Chapter XVII, p. 673.
Dobb, M. G., Hindeleh, A. M., Johnson, D. J., Saville, B. P. (1975), *Nature 253*, 189.
Dobb, M. G., Johnson, D. J., Saville, B. P. (1977a), *J. Polym. Sci., Polym. Symp. 58*, 237.
Dobb, M. G., Johnson, D. J., Saville, B. P. (1977b), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 15*, 2201.
Doi, M. (1981), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 19*, 229.
Donald, A. M., Windle, A. H. (1992), *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge: University Press.
Drzal, L. T., AFWAL-TR-86-4003.
DuPont (1988), Product Literature.
Erman, B., Flory, P. J., Hammel, J. P. (1980), *Macromolecules 13*, 484.
Farmer, B. L., Chapman, B. R. (1993), *Polymer*, in press.
Fawaz, S. A., Palazotto, A. N., Wang, C. S. (1992), *Polymer 33*, 100.
Feast, W. J., Winter, J. (1985), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 202.
Feldman, L., Zihlif, A., Farris, R. J., Thomas, E. L. (1987), *J. Mater. Sci. 22*, 1199.
Fitzgerald, J. A., Irwin, R. S. (1991), in: *High Value Polymers*: Fawcett, A. H. (Ed.). London: Royal Society of Chemistry; p. 392.
Flory, P. J. (1956), *Proc. R. Soc. A234*, 73.
Flory, P. J. (1978), *Macromolecules 11*, 1138.
Fratini, A. V., Lenhert, P. G., Resch, T. J., Adams, W. W. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 431.
Galiotis, C., Young, R. J. (1983), *Polymer 24*, 1023.
Goldfarb, I. J., Medrano, J. (1989), in: *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*: 2: London: Kluwer, p. 93.
Goldfarb, I. J., Reale, H., Wierschke, S., Medrano, J. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 609.
Goto, T. (1987a), *Jpn. J. Appl. Phys. 26*, L1527.
Goto, T. (1987b), *Jpn. J. Appl. Phys. 26*, L1970.
Goto, T. (1988a), *Jpn. J. Appl. Phys. 27*, L680.
Goto, T. (1988b), *J. Mater. Sci. Lett 57*, 283.
Goto, T. (1988c), *Sen-i Gakkaishi 44(7)*, P-249 (in Japanese).
Greenwood, J. H., Rose, P. G. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 1809.
Grubb, D. T., Prasad, K. (1992a), *ACS Polym. Symp. 33*, 302.
Grubb, D. T., Prasad, K. (1992b), *Macromolecules 25*, 4575.
Gutierrez, G. A., Blackwell, J. (1984), *Macromolecules 17*, 2744.
Haraguchi, K., Kajiyama, T., Takayanagi, M. (1979a), *J. Appl. Polym. Sci 23*, 903.
Haraguchi, K., Kajiyama, T., Takayanagi, M. Haraguchi, K., Kajiyama, T., Takayanagi, M. (1979b), *J. Appl. Polym. Sci. 23*, 915.
Harper, J. D., Downs, J. W., Glennon, A. E. (1992), in: *37th Int. SAMPE Symp. and Exhib.*: Grimes, G. C., Turpin, R., Forsberg, G., Rasmussan, B. M., Whitney, J. (Eds.). Anaheim, CA: Vol. 37, p. 760.
Helminiak, T. E., Benner, C. L., Arnold, F. E., Husman, G. E. (1980), U.S.P. 4207407.
Hermans, J. J., Hermans, P. H., Vermaas, D., Weidinger, A. (1946), *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 65*, 427.
Hermans, J. (1962), *J. Colloid Sci 17*, 638.
Hirano, S., Noishiki, Y., Kinugawa, J. (1986), in: *Advances in Biomedical Polymers*: Gebelein, C. G. (Ed.). New York: Plenum Press, p. 285.
Hirano, S., Tokura, S., *Proc. 2nd Int. Conf. on Chitin and Chitosan*, July 12–14, Japan.
Hofmann, D., Schulz, E. (1989), *Polymer 30*, 1964.
Hongu, T., Philips, G. (1990), *New Fibers*. New York: Ellis Horwood.
Hoogsteen, W., van der Hooft, R. J., Postema, A. R., ten Brinke, G., Pennings, A. J. (1988a) *J. Mater. Sci. 23*, 343.
Hoogsteen, W., Kormelink, H., Eshuis, G., ten Brinke, G., Pennings, A. J., (1988b), *J. Mater. Sci. 23*, 3467.
Horio, M. (1984), *Sen-i Gakkaishi 40*, T-285.
Huh, W., Kumar, S., Helminiak, T. E., Adams, W. W. (1990), in: *SPE Annual Tech. Conf. Proc.*, 1245.
Hwang, W.-F., Wiff, D. R., Verschoore, C., Price, G., Helminiak, T. E., Adams, W. W. (1983), *Polym. Eng. Sci. 23*, 784.
Hwang, W.-F., Wiff, D. R., Helminiak, T. E. (1986), U.S.P. 4631318.
Iguchi, M., Kyotani, H. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46*, P-471 (in Japanese).
Iizuka, E. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46(11)*, P-528 (in Japanese).
Ikada, Y. (1991), *Sen-i Gakkaishi 47(3)*, P-120 (in Japanese).
Im, J., Percha, P. A., Yeakle, D. S. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.), Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 307.
Ishida, S. (1987), *Polym. Prepr. Jpn. 36*, 1115.
Jackson, W. J. (1980), *Br. Polym. J. 12*, 154.
Jen, K. (1987), *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 309*, 1113.
Jiang, H. (1989), Ph.D. thesis. The Johns Hopkins University; Baltimore, MD.
Jiang, H., Eby, R. K., Adams, W. W., Lenhert, G. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.), Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 341.
Jiang, H., Eby, R. K., Adams, W. W. (1990), *Polym. News 15*, 77.
Jiang, H., Desai, P., Kumar, S., Abhiraman, A. S. (1991a), *Carbon 29*, 635.
Jiang, H., Damodaran, S., Desai, P., Kumar, S., Abhiraman, A. S. (1991b), *Proc. Polym. Mater. Sci.*

Eng. 64, 383.
Jones, J. L. (1937), *Proc. R. Soc. A158*, 280.
Kamide, K. (1983), *Makromol. Chem., Rapid Commun. 4*, 33.
Kanamoto, T., Ohama, T., Tanaka, K., Takeda, M., Porter, R. S. (1987), *Polymer 28*, 1517.
Kanamoto, T., Kiyooka, S., Tovmasyan, Y., Sano, H., Narukawa, H. (1990), *Polymer 31(11)*, 2039.
Kawai, T (1980), *Makromol. Chem., Rapid Commun. 1*, 187.
Kelly, A., MacMillan, N. H. (1986), in: *Strong Solids*, Oxford: Oxford Science Publications, p. 21.
Kikuchi, T. (1982), *Surface 20*, 270 (in Japanese).
Klunzinger, P. E., Green, K. A., Eby, R. K., Farmer, B. L., Adams, W. W., Czornyj, G. (1991 a), in: Tech. Paper, XXXVII, Soc. Plastics Eng., p. 1532.
Klunzinger, P. E., Macturk, K. S., Eby, R. K., Adams, W. W. (1991 b), *Polym. Prepr. (ACS) 32(2)*, 187.
Klunzinger, P. E., Eby, R. K., Adams, W. W. (1992 a), MRS Symp. Proc. Vol. 252, p. 119.
Klunzinger, P. E., Ramirez, R. G., Thomas, D, A., Eby, R. K. (1992 b), *APS Bull. 37(1)*, 508.
Klunzinger, P. E., Eby, R. K. (1993), *Polymer*, in press.
Knoff, W. F. (1987). *J. Mater. Sci 6*, 1392.
Koide, N. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46*, 496.
Kovar, R. F., Haghighat, R. R., Lusignea, R W. (1989), in: *Mater. Sci. Eng. Rigid-Rod Polym.*: Adams. W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 389.
Kozakiewicz, J. J. (1986), U.S.P. 4614784.
Krause, S. J., Haddock, T. B., Vezie, D. L., Lenhert, P. G., Hwang, W.-F., Price, G. E., Helminiak, T. E., O'Brien, J. F., Adams, W. W. (1988), *Polymer 29*, 1354.
Krause, S. J., Vezie, D. L., Adams. W. W. (1989), *Polym. Commun. 30*, 10.
Kumar, S., Adams, W. W., Helminiak, T. E. (1988), *J. Reinf. Plast. Compos. 7*, 108.
Kumar, S., Helminiak, T. E. (1989 a), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams. W. W., Eby. R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburg. PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 580.
Kumar, S. (1989), *SAMPE Q. 20*, 3.
Kumar, S., Helminiak, T. E. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 363.
Kumar, S. (1990 a). in: *International Encyclopedia of Composites 4*: Lee, S. (Ed.). Weinheim: VCH, p. 51.
Kumar, S., Adams, W. W. (1990), *Polymer 31*, 15.
Kumar, S. (1990 b), *35th SAMPE Int. Symp.*, p. 2224.
Kumar, S. (1991), *Indian J. Fiber Text Res. 16*, 52.
Kumar, S. (1992). private communication.
Kunugi, T., Suzuki, A., Akiyama, I., Hashimoto, M. (1979), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 20*, 778.
Kwolek, S L., Morgan, P. W., Schaefgan, J. R., Gulrich, J. R. (1977), *Macromolecules 10*. 1390.
Kyotani, M. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46*, P-519 (in Japanese).
Ladizesky, N. H., Ward, I. M. (1986), *Comput. Sci. Technol. 26*. 129.
Ledbetter, H. D., Rosenberg, S., Hurtig, C. W. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 253.
Lee, C. Y.-C., Swiatkiewicz, J., Prasad, P. N., Mehta, R., Bai, S. J. (1991), *Polymer 32(7)*, 1195
Lemstra, P. J., Bastiaansen, C. W. M., Meijer, H. E. H. (1986), *Angew. Makromol. Chem. 145/146*, 343.
Li, L.-S., Allard, L. F., Bigelow, W. C. (1983), *J. Macromol. Sci. Phys. B22*, 269.
Little, W. A. (1964), *Phys. Rev.* 134.
Lloyd, D. R. (1985), in: *Materials Science of Synthetic Membranes, ACS Symp. Ser.*, p. 1.
Lusignea, R. W. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 265.
Lyman, D. J. (1991), in: *High-Tech Fibrous Materials, ACS Symp. Ser. 457*: Vigo, T. L., Turbak, A. F. (Eds.). Washington D.C.: ACS, pp. 116.
Lysenko, Z. (1988), U.S.P. 4766244.
MacDonald, W. A. (1991), in: *High Value Polymers*: Fawcett, A. H. (Ed.). London: Royal Society of Chemistry, p. 428.
Maclachlan, J., Madey, M., Eby, R. K., Adams, W. W. (1987), *Polym. Commun. 28*, 326.
Macturk, K. S., Eby, R. K., Adams, W. (1991), *Polymer 32*, 1782.
Macturk, K. S., Eby, R. K., Farmer, B. L. (1993), *Polymer*, in press.
Manabe, S. (1980), *Sen-i Gakkaishi* 33, T-93.
Martin, D. C., Thomas, E. L. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.) Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 415.
Martin, D. C., Thomas, E. L. (1991 a), *Macromolecules 24*, 2224.
Martin, D. C., Thomas, E. L. (1991 b), *J. Mater. Sci. 26*, 5171.
Matsuda, K. (1985 a), *Sen-i Gakkaishi 38*, P-9 (in Japanese).
Matsuda, K. (1985 b), *Sen-i Kikai Gakkaishi 38*, P-225 (in Japanese).
McGarry, F. J., Moalli, J. E. (1991 a), *Polymer. 32*, 1811.
McGarry, F. J., Moalli, J. E. (1991 b), *Polymer. 32*, 1816.
Minter, J. R., Shimamura, K., Thomas, E. L. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 3303.
Minter, J. R. (1982), AFWAL-TR-82-4097.
Miwa, M., Tsushima, E., Takayasu, J. (1991 a), *J. Appl. Polym. Sci. 43*, 1467.
Miwa, M., Tsushima, E., Takayasu, J. (1991 b), *Sen-i Gakkaishi 47*, P-171 (in Japanese).
Mochizuki, A., Yamashita, S. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46(12)*, P-570 (in Japanese).

Morgan, R. J., Pruneda, C. O., Steele, W. J. (1983), *J. Polym. Sci. Phys. Ed. 21*, 1757.
Murthy, N. S. (1990), *Polym. Commun. 31*, 30.
Nakagawa, K., Maeda, O., Yamakawa, S. (1983), *J. Polym Sci. Polym. Lett. Ed. 21*, 933.
National Materials Advisory Board (1992), *High Performance Synthetic Fibers for Composites*. Washington, D.C.: National Academy Press.
Northolt, M. G., Ven Aarsten, J. J. (1973), *J. Polym. Sci. Polym. Lett. 11*, 333.
Northolt, M. G., Ven Aarsten, J. J. (1977), *J. Polym. Sci. Polym. Symp. 58*, 283.
Northolt, M. G. (1981), *Br. Polym. J. 13*, 64.
Northolt, M. G., Sikkema, D. J. (1991), in: *Advances in Polymer Science 98*. Berlin: Springer-Verlag, p. 115.
Odell, J. A., Keller, A., Atkins, E. D. T., Nagy, M. J., Feijoo, J. L., Ungar, G. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 223.
Ohsawa, T., Miwa. M., Kawade, M. (1990), *J. Appl. Polym. Sci. 39*, 1733.
Ohta, T., Kunugi, T., Yobuki, K. (1988), *High Tenacity and High Modulus Fibers*: Society of Polymer Science, Japan (Ed.), Kubunshi Shinsozai One Point-9. Tokyo: Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.
Panar, M., Avakian, P., Blume. R. C., Gardner, K. H., Gierke, T. D., Yang, H. H. (1983), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 21*, 1955.
Peguy, A., Manley, R. S. J. (1984), *Polym. Commun. 25*, 39.
Penning, J. P., Dijkstra, D. J., Pennings, A. J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 4721.
Pennings, A. J., Schouteten, C. J. H., Kiel, A. M. (1972), *J. Polym. Sci. C38*, 167.
Pennings, A. J. (1976), *Colloid Polym. Sci. 253*, 452.
Pennings, A. J. (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Symp. 59*, 55.
Polis, D. W., Dalton, L. R., Vachon, D. J. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.) Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 679.
Porter, R. S. (1992), private communication.
Pottick, L. A., Farris, R. J., Thomas, E. L. (1985), *Polym. Eng. Sci. 25*, 284.
Prasad, K., Grubb, D. T. (1990), *J. Polym. Sci., Pt B, Polym. Phys. 28*, 2199.
Prasad, P. N (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 635.
Prevorsek, D. C., Chin, H. B., Kwon, Y. D., Kavesh, S. (1992), *Polym. Prepr. 33*, 368.
Privalova, L. G., Zaikov, G. E. (1990), *Polym.-Plast. Technol. Eng. 29(5&6)*, 455.
Pusch, W., Walsch, A. (1982), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 231*, 660.
Rakas, M. A., Farris, R. J. (1988), *Polym Mater. Sci. Eng. 58*, 1024.
Rakas, M. A., Farris, R. J. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 277.
Rao, D. N., Swiatkiewicz, J., Chopra, P., Ghoshal, S. K., Prasad, P. N. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48(18)*, 1187.
Reisch, M. S. (1987), *C & E News 65(5)*, p. 9.
Roche, R. J., Takahashi, T., Thomas, E. L. (1980), in: *ACS Symp. Ser. 141*, 303.
Sakurada, I. (1985), *Polyvinyl Alcohol Fibers*. New York: Marcel Dekker.
Sakurai, K. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46(12)*, P-553 (in Japanese).
Sato, M. (1987), *Synth. Met. 18*, 229.
Sawyer, L. C., Jaffe, M. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 255*, 75.
Sawyer, L. C., Chen, R. T., Jamieson, M. G., Musselman, I. H., Russell, P. E. (1992), *J. Mater. Sci. Lett. 11*, 69.
Sawyer, L. C., Chen, R. T., Jamieson, M. G., Musselman, I. H., Russell, P. E. (1993), *J. Mat. Sci. 28*, 225.
Schaefgen, J. R., Foldi, V. S., Logillo, F. M., Good, V. H., Gulrich, L. W., Killian, F. L. (1976), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 17*, 69.
Schaper, A. (1989), *Phys Stat. Sol. (a)116*, 179.
Science and Technology Center of Osaka (1987), in: *Report on High Strength Polymers*; p. 108 (in Japanese).
Sheiko, S. S., Magonov, S. N., Moller, M. (1992), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 33*, 788.
Shen, D. Y., Molis, S. E., Hsu, S. L. (1983), *Polym. Eng. Sci. 23(10)*, 543.
Shibayama, M., Kurokawa, H., Nomura, S., Roy, S., Stein, R. S., Wu, W.-L. (1990), *Macromolecules 23(5)*, 1438.
Shigematsu, K., Imada, K., Takayanagi, M (1985), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13*, 73.
Shimada, K., Mera, H., Sasaki, N., Aoki, A. (1982), U.S.P. 4355151.
Shimahara, K. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46(12)*, P-547 (in Japanese).
Shimamura, K., Hashimoto, A. (1991), *Sen-i Gakkaishi 47*, P-325 (in Japanese).
Sinclair, D. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 380.
Smith, P., Lemstra, P. J. (1980a), *Colloid Polym. Sci. 7*, 258.
Smith, P., Lemstra, P. J. (1980b), *J. Mater. Sci. 15*, 505.
Smith, P., Termonia, Y. (1989), *Polym. Commun. 30*, 66.
Southern, J. H., Porter, R. S. (1970), *J. Macromol. Sci., Phys. B4*, 541.
Staudinger, H. (1932), in: *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*: Berlin: Springer, p. 111.
Stein, R. S. (1958), *J. Polym. Sci 31*, 327.
Snyder, R W. (1991), in: *High-Tech Fibrous Materials*, *ACS Symp. Ser. 457*: Vigo, T. L., Turbak, A. F. (Eds.). Washington, D.C.: ACS, p. 124.

Takahashi, T., Miwa, M., Sukurai, S. (1983), *J. Appl. Polym. Sci. 28*,
Takahashi, T., Xiao, C. F., Sakurai, K. (1991 a), *Sen-i Gakkaishi 47*, P-397.
Takahashi, T., Suzuki, K., Aoki, T., Sakurai, K. (1991 b), *J. Macromol. Sci., Phys. B30(1&2)*, 101.
Takakuda, K. (1991), *Sen-i Gakkaishi 47(3)*, P-142 (in Japanese).
Takayanagi, M., Ogato, T., Morikawa, Kai, T. (1980), *J. Macromol. Sci., Phys. B17*, 591.
Takayanagi, M. (1984), in: *Interrelations between Processing Structures and Properties of Polymeric Materials*: Sefens, J. C., Theocavis, P. S. (Eds.). Amsterdam: Elsevier.
Tashiro, K., Nakata, Y., Li, T., Kobayashi, M., Chatani, Y., Tadokora, H. (1987), *Sen-i Gakkaishi 43*, P-627 (in Japanese).
Tashiro, K., Nakata, Y., Li, T., Kobayashi, M., Chatani, Y., Tadokora, H. (1988), *Sen-i Gakkaishi 44*, P-7 (in Japanese).
Termonia, Y., Meakin, P., Smith, P. (1985a), *Macromolecules 18*, 2246.
Termonia, Y., Meakin, P., Smith, P. (1985b), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 26 (2)*, 158.
Termonia, Y., Smith, P. (1986), *Polymer 27*, 1845.
Termonia, Y., Smith, P. (1987a), *Macromolecules 20*, 835.
Termonia, Y., Smith, P. (1987b), *Polymer Commun. 28*, 60.
Van der Zwaag, S., Kampschoer, G. (1988), in: *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, 2nd Ed. London: Elsevier Chap. 2, p. 545.
Van der Zwaag, S. (1989), *J. Test. Eval. 17*, 292.
Van der Zwaag, S., Picken, S. J., Van Sluijs, C. P. (1989), in: *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, 2nd Ed. Lemstra, P. J., Kleintjes, L. A. (Eds.). London: Elsevier Appl. Sci., Vol. 3, p. 199.
Van Hutten, P. F., Koning, C. E., Pennings, A. J. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1556.
Vezie, D., Speck, J. S., Thomas, E. L. (1992), *APS Symp. Bull. 37(1)*, 516.
Walton, P. L., Majumdar, A. J. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 2939.
Wang, L.-H., Porter, R. S., Kanamoto, T. (1990), *Polym. Commun. 31*, 457.
Ward, I. M. (1985a), in: *Key Polymers: Properties and Performance, Advances in Polymer Science*. New York: Wiley-Interscience, p. 1.
Ward, I. M. (1985b), *Adv. in Polym. Sci. 70*, 1.
Ward, I. M. (1987), *Development in Oriented Polymers – 2* Amsterdam: Elsevier, p. 39.
Watt, W., Perov, B. V. (1985), *Strong Fibers, Handbook of Composites Series: 1*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
Weibull, W. (1951), *J. Appl. Mech., 18*, 293.
Weng, T., Hiltner, A., Baer, E. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 744.
Wierschke, S. G. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 313.
Wierschke, S. G., Shoemaker, J. R., Haaland, P. D., Pachter, R., Adams, W. W. (1992), *Polymer 33(16)*, 3357.
Wiff, D. R., Helminiak, T. E., Hwang, W.-F. (1988), in: *High Modulus Polymers*: Zachariddes, A. E., Porter, R. S. (Eds.). New York: Marcel Dekker, Chap. 8, p. 225.
Wiff, D. R, Lenke, G. M. (1992), in: *37th Int. SAMPE Symp.*, p. 991.
Wolfe, J. (1985a), U.S.P. 4533692.
Wolfe, J. (1985b), U.S.P. 4533693.
Wolfe, J. (1985c), U.S.P. 4533724.
Wolfe, J. (1988), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*: Kroschwitz, J. I. (Ed.), *II*: 11. New York: Wiley, p. 601.
Wolfe, J. F. (1989), in: *The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers*: Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS Symp. Proc. Vol. 134, p. 83.
Won Choe, E. W., Kim, S. N. (1981), *Macromolecules 14*, 920
Wong, C. P., Ohnuma, H., Berry, G. C. (1978), *J. Polym. Sci. 65*, 173.
Wu, H. F., Phoenix, S. L., Schwartz, P. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 1851.
Wynne, K. J., Zachariades, A. E., Inabe, T., Marks, T. J. (1985), *Polym. Commun. 26*, 162.
Xiao, C. F., Takahashi, T. (1990), *Sen-i Gakkaishi 46*, T-49.
Yabuki, K., Ito, H., Oda, T. (1975), *Sen-i Gakkaishi 31*, T-524.
Yabuki, K., Ito, H., Oda, T. (1976), *Sen-i Gakkaishi 32*, T-55.
Yamada, S. (1987), *J. Chem. Soc., Chem. Commun. 309*, 1448.
Yamada, S. (1991), *Sen-i Gakkaishi 47*, P-24 (in Japanese).
Yang, H. H. (1982), U.S.P. 4340559.
Yang, H. H. (1989), *Aromatic High-strength Fibers*. New York: Wiley.
Yoon, H. N. (1990), *Colloid Polym. Sci. 268*, 230.
Young, R. J., Day, R. J., Zakibhani, M. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 127.
Young, R. J., Lu, D., Day, R. J., Knoff, W. F., Davis, H. A. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 5431.
Zachariades, A. E., Porter, R. S. (1983), *The Strength and Stiffness of Polymers*. New York: Marcel Dekker.
Zhang, R., Mattice, W. L. (1992), *Macromolecules 25*, 4937.
European Patents: 83108258; 84114872.

一般阅读资料

Adams, W. W., Eby, R. K., McLemore, D. E. (Eds.) (1989), *The Materials Science and Engineering of Rigid-rod Polymers*. MRS Symp. Proc., 134.

Baer, E., Moet, A. (1991), *High Performance Polymers.* New York: Hanser (distributed by Oxford University Press).
Donald, A. M., Windle, A. H. (1992), *Liquid Crystalline Polymers.* Cambridge: University Press.
Hongu, T., Philips, G. (1990), *New Fibers.* New York: Ellis Horwood.
Kelly, A., Macmillan, N. H. (1986), *Strong Solids.* Oxford: Oxford Science Press.
Northolt, M. G., Sikkema, D. J. (1991), in: *Advances in Polymer Science 98.* Berlin: Springer-Verlag.
Ohta, T., Kunugi, T., Yobuki, K. (Eds.) (1988), *High Tenacity and High Modulus Fibers.* Society of Polymer Sciences, Japan, Tokyo: Kyoritsu Shuppan Co. Ltd.
Vigo, T. L., Turbak, A. F. (Eds.) (1991), *High-Tech Fibrous Materials.* Washington, DC: ACS Symp. Series 457.
Watt, W., Perov, B. V. (Eds.) (1985), *Strong Fibers.* Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
Yang, H. H. (1989), *Aromatic High-Strength Fibers.* New York: Wiley.

14 聚合物表面及与其它材料的界面

Matthew Tirrell and Edward E. Parsonage

Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota,

Minneapolis, MN, U. S. A.

（赵春田 译 沈静姝 校）

目录

符号与缩语表

a (两固体间)接触面积的半径

A_s (表面区域)面积

b (在格子中)位置尺寸

D 表面区域的厚度

E 内能

F 外力,施加负载

F_c 分开两固体的张力

ΔF_M Flory-Huggins 混合自由能

ΔF_σ 每个链段的表面自由能

I 强度

k 玻尔兹曼常量

K 本体弹性模量

L 周期

M 重复单元的分子量

M_n 数均分子量

n Macleod 指数

n_i 第 i 组分的摩尔数

N 一个高分子链长中的链段数,或聚合度

P 压力

P “等张比容”

$\boldsymbol{q}$ 波矢

R, R_1, R_2 (JKR 理论)弹性球的半径

R_g 回转半径

S 熵

S 表面面积

S_B 链段序参数

S_C 链序参数

T 温度

T_g 玻璃化转变温度

T^* 约化温度

U 能量

V_S (表面区域)体积

Z 链段数

γ 表面张力(单位面积的过剩自由能)

γ 真空中固体的表面能

γ_c 临界表面张力

Δ	电场分量的相差
ε_{bb}	珠-珠(或链段-链段)相互作用参数
θ	接触角,入射角,或输出角(在 XPS 中)
κ	压缩系数
λ	波长,或平均自由程(在 XPS 中)
μ_i	第 i 组分的化学势
ξ	相关长度
π_e	铺展压
ρ	密度,或链端密度
σ	链段直径
ϕ	平均单体密度
ϕ_e	组成的表面余量
Φ	一个格子中链段的体积分数
χ	Flory-Huggins 参数
Ψ	用在 $\tan\Psi$ 中,这个量代表电场分量的振幅比

AFM	原子力显微镜
B-PE	支化聚乙烯
d-PS	氘代聚苯乙烯
DSIMS	动态二次离子质谱(质谱仪)
ELLI	椭圆对称术
ESCA	光电子能谱法
FRES	前散射反冲核谱
HREELS	高分辨电子能量损耗谱(谱仪)
IETS	非弹性电子隧道谱(谱仪)
IR-ATR	全反射衰减红外谱(谱仪)
IR-GIR	栅入射红外反射谱(谱仪)
JKR	Johnson-Kendall-Roberts(理论)
L-PE	线型聚乙烯
NR	中子反射仪(反射)
NRA	核反应分析
PCP	聚氯丁烯(氯丁橡胶)
PDMS	聚二甲基硅氧烷
PEO	聚氧化乙烯
PEP-PEE	聚乙烯丙烯-聚乙基乙烯嵌段共聚物
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
PIB	聚异丁烯
PMDA-ODA	poly(pyromellitic dianhydride oxydianiline)
PMIM	相测干涉显微镜

PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
PnBA	聚丙烯酸正丁酯
PP	聚丙烯
PPO	聚氧化丙烯
PS	聚苯乙烯
PS-PMMA	聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯双嵌段共聚物
PVAC	聚醋酸乙烯
PVME	聚乙烯基甲基醚
PVP	聚乙烯基吡啶
RBS	Rutherford 背散射
rms	平方根
SCMF	自洽平均场
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	二次离子质谱
SSIMS	静态二次离子质谱
STM	扫描隧道显微镜
TEM	透射电子显微镜
VASE	变角椭圆对称谱
XPS	X 射线电子发射谱(谱仪)
XR	X 射线反射仪(反射)

· p. 657 ·

14.1 引言和一般性原理

14.1.1 目的

表面是材料赖以与其周围环境联系和相互作用的区域。应力的传播、粘结、摩擦、磨损、气体和液体的渗透、与生物或苛刻、腐蚀性环境的相容性都是由表面数十纳米范围内的物质控制的高分子材料性能。这种论断并不仅只聚合物才有,但与其它材料相比,高分子材料表面具有特殊的性质,使其研究特别具有科学价值。巨大的分子尺寸是高分子的特性,这就意味着表面上的个体分子也可能较深地延伸进入材料本体,从面事实上扩大了受表面影响的区域。大分子分子内的连接性将高分子材料表面和内部有效地联系起来。相应地,由表面作用引起的结构上的梯度变化一般不太急剧。此外,大分子的三维线团构象使得它们必须以特殊的方式排布起来以适应由表面引起的空间限制。必须认识到这一点才能在最大程度上理解和有效地控制聚合物的表面性质。

高分子材料通常部分或完全是非晶固体、粘性或橡胶性液体,因而在有序固体中所熟悉的概念,表面晶体结构、重构或者缺陷很少能简单地适应于聚合物。与其它种类的材料明显不同,由于表面约束条件对大分子堆砌的影响,有时发现,高分子材料在近表面比在本体更有序(Factor 等,1991;Menelle 等,1992)。同时,偶然或者由于设计的要求,大分子常常是多组分分子。这指的是,在个体分子中,可以含有不止一种(可能是几种)不同的化学功能性。可以合成双亲性(即在同一个分子中有多种化学亲和性)的聚合物分子,如嵌段共聚物(见本卷第 1 章)。氧化或暴露于其它环境中(或者特意的化学改性)可以修饰个体分子的某些部分,从而赋予那些链段不同的化学表面亲和性。在这些情况下,可以发现某些分子或分子的某些部分分离至材料的表面上,从而与本体平均组成相比,在决定材料与周围环境如何相互作用时起了支配性的作用。这些行为可以认为与无机晶体材料的表面重构相对应(Allen 和 Gobeli,1962)。在技术实践上,这种多组分高分子体系的表面离析倾向为聚合物界面工程提供了许多实际的和潜在的有利机会,因为适当设计的大分子可以组装在所期望的表面上。也可利用加工来达到纯粹热力学仅能勉强或缓慢达到的目标(例如冷却淬火或脱除溶剂来固定有益的非平衡态结构,剪切诱导表面取向,或通过表面化学反应调整界面(Bergbreiter 等,1984;Ward 和 McCarthy,1987))。

· p. 658 ·

表面是聚合物通过它来与其它材料接触的区域。聚合物分子的巨大尺寸及与其相关的长程表面梯度提示,表面聚合物分子常常与其周围相邻的物质充分地相互混合或缠结。这种特性是很重要的,尤其是在粘结、高分子材料暴露于可发生溶胀或部分溶胀的溶剂中、以及在一种高分子材料与另外的高分子材料接触而相互扩散或熔接的情况下。

14.1.2 范围与目标

聚合物表面与界面的领域非常广阔,很难全部包容在一章中,所以本章将有意集中一些,适宜地确定所涉及到的范围,对本体高分子材料专门讨论,而留下许多有意思的问题、

如由聚合物与溶剂的相互作用而形成的或溶剂溶胀的吸附于其它固体上的聚合物层的问题。近来出版了两篇全面的有关高分子吸附的综述(Ploehn 和 Russell，1990；Kawaguchi 和 Takahashi，1992)；通过在固体上的链接枝而进行的表面改性已包括在另外一篇综述中(Halperin 等，1992)。这里对高分子材料表面化学的讨论非常粗略，有关的问题可以参看别处的一篇优秀综述(Ward 和 McCarthy，1987)。本章对聚合物表面的实验表征和分析技术，主要通过描述它们提供的表面性质信息进行了评价。近来已出版了有关聚合物表面分析方法的全面的有价值的综述(Russell，1990，1991；Gardella，1989；Gardella 和 Pireaux，1990；Stamm，1992)。聚合物表面和界面常常是一起进行讨论的，“表面”意指聚合物材料的外界面，通常是在与空气或另外一种不可贯穿的固体间；“界面”习惯于指内部或被包埋的界面，它可产生于多组分聚合物中的微相分离或形成于两种本体聚合物的接触。本章讨论外包埋多于内界面。聚合物薄膜，整个样品均受到空间维数的限制，值得特别集中的关注，这里没有给予这种关注；不过有关薄膜的两个外表面的一些特殊的问题将在关于表面的一般性讨论中说明。

本章的目标是清楚地阐明最直接关系到物理结构和性质的聚合物表面问题。对所有可获得的关于聚合物材料中大分子构象及表面排布的信息都要讨论。一些最富启示性的工作，虽然是关于非常理想的体系的，但是通过计算机模拟实验研究的。与表面构象相比，相对容易而且比较深入地通过实验室工作表征的是表面能和表面张力，因而这个问题以及在这个领域中理论手段是本章的第二个课题。接下来是当前用来研究聚合物表面的实验技术的总结。最后一部分给出的是关于一系列与聚合物表面有关的材料学问题的信息。

14.2 计算机模拟

14.2.1 Monte Carlo 和分子动态方法的结果

• p. 659 •

本体聚合物材料的近表面受到相互矛盾的影响。未稀释的聚合物材料试图直到表面上仍完全保持其本体密度。为了引入孔洞并且将密度降至本体平衡值以下，必须付出焓补偿。另一方面，在近表面大分子组分在可采纳构象数上受到更多的限制，这样它们在试图维持本体密度时要付出熵补偿。在表面和界面区域发生了密度和高分子构象的转变，自然，这个区域是有一定宽度的。这些区域的厚度由前面刚刚提到的因素控制。对于多组分聚合物来说，不同组分的表面亲和性也起着一种重要的作用。

对于单一组分、均聚聚合物材料的表面区域状态的全面认识应当包括：含有特征宽度在内的表面密度变化分布信息和高分子构象随表面位置而改变的信息，所谓的表面位置包括分子质心位置、在平行或垂直于表面方向测量的分子尺寸分布和链端的位置。

在过去几年中，已进行了大量计算机模拟实验以探求聚合物表面的平衡态和动力学性质。与目前实验室工作研究聚合物表面结构相比有利的是，计算机模拟实验生成了完全具体、形象化的可定量的聚合物表面图像。然而在评价模拟结果时必须经常牢记的是它们仅仅与所设立来作为基础的规则和相互作用模型符合。

Madden 首先开始了这方面的研究，对于吸附于硬壁上并暴露于真空中的薄膜进行

了广义格子 Monte Carlo 模拟(Madden,1987,1988)。膜的厚度大于链段直径的几十倍,而没有薄到两个表面彼此相互作用。这项工作优点是直接比较了两种不同性质的聚合物表面,即硬而不可贯穿的表面和与真空(或空气或蒸气)间的界面。一种表面边界界定鲜明,而另一种情况通过在真空界面区域引入了密度缺陷而加宽了密度分布。在大多数温度下,这两种表面之间的相似性远远超过了它们之间的差别。总的说来,在格子的精确结构不重要的情况下,格子类型的模拟预期可以提供大尺寸性质的可靠信息。

· p. 660 ·

图 14-1 给出了 Madden 对熔体-真空界面的格子 Monte Carlo 模拟中得到的一些代表性的密度分布(Madden,1987)。对于平均聚合度为 100 的聚合物膜的模拟结果是以约化温度 T^* 的函数来表示的。(Madden 也考察了多分散性的影响;图 14-1 对应一个相当低的多分散性,1.08。)无量纲温度由 $T^*=kT/\epsilon_{bb}$给出,这里 k 是玻尔兹曼常量,T 是温度,而 ϵ_{bb}是珠-珠(或链段-链段)格子相互作用参数。在这个格子模型中,相应的链段-真空和真空-真空相互作用能参数被设为零。结果表明,随温度的降低界面区域变窄,本体密度相应增加。以密度梯度的宽度来衡量,除高温下以外,表面区域是狭窄的,仅仅跨越几个链段直径的范围。尤其是这里没有给出的其它结果(Madden,1987,1988)表明,存在一个链质心的密度峰,位于距离每个表面相当于几个回转半径的地方。而整体聚合物密度没有出现这种不均一性(图 14-1)。

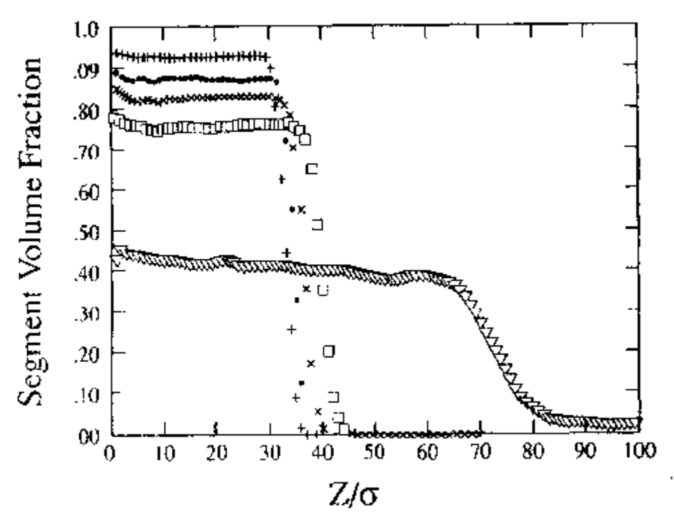


图 14-1 不可贯穿固体(左)和真空(右)间的聚合物熔体层的 Monte Carlo 模拟结果,给出了几个约化温度 T^*(如文中定义)下的情况:+,$T^*=1.5$;•,$T^*=1.75$;×,$T^*=2.0$;□,$T^*=2.5$;▽,$T^*=3.0$。Z 是距表面的距离,σ 是链段直径。膜中间的密度"达到本体值"并且随温度上升而降低。固体壁使得膜一直到表面,取基本上为常数的整体密度。在真空界面上,密度也是一常数并且除了在最高温度下密度分布随即变得相当陡峭(Madden,1987)

ten Brinke 等(1988)也进行了格子 Monte Carlo 模拟,对于与一固体壁接触的聚合物熔体(实际上平均聚合物体积分数为 0.8,是一相当稀疏的体系,相当于 Madden 的 $T^*=2.0$ 的情况),证实了 Madden 工作中的后一结果。质心在紧靠硬壁的近邻区域是贫化的。注意到在这项工作中,在距壁几个链段直径处存在明显的链端富集。对于一系列的链长($N=40$,60 和 80 个链段),相对于本体链端密度,平均富集度是 $8\pm2\%$,明显地不依赖于

链长；然而我们将要直接讨论到的，分子量无依赖性的结论看来是不正确的。

• p. 661 •

为了分析局部的结构细节，随后进行了非格子 Monte Carlo 模拟(Dickman 和 Hall，1988；Yethrej 和 Hall，1990，Kumar 等，1988，1990；Vacatello 等，1990)。这里我们将集中讨论 Kumar 等(1988，1990)的结果，因为他们阐明了关于聚合物表面的一系列有趣的共性。Kumar 及其合作者证实在中性硬壁附近存在链端的富集。与 ten Brinke 等(1988)的结果相反，Kumar 等发现的链端富集是比较强的，对于长链达到约 40%并且依赖于分子量。这些差别并不与 ten Brinke 及其合作者所进行的模拟中特定的基础格子明显相关，因为在最近由 Wang 和 Binder(1992)所做的格子 Monte Carlo 模拟中也观察到固体表面依赖于分子量的链端富集。迄今为止，在所有链端富集的讨论中，我们考虑的是没有有利于链端富集的焓因素的情形，也就是说没有额外的链端吸附亲和性，而这种因素如果出现将是非常重要的。

链端富集出现在直接紧靠表面的约一个链段直径(σ)的范围内。这就引起了随后的紧接着的几个链段直径范围内链端密度的贫化。链端密度分布在 $2R_g$(R_g 是回转半径)以外才稳定到均匀的本体水平。图 14-2 是一链端密度分布的典型例子。对于表面一个链段直

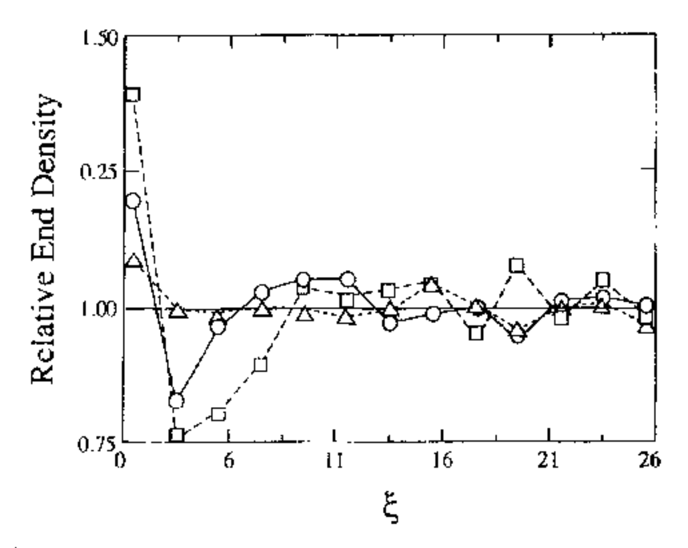


图 14-2 与本体材料相比的，与以链段直径衡量的离开固体壁的距离 $\xi(=Z/\sigma)$ 有函数关系的链长为△，$N=50$；○，$N=100$；□，$N=200$ 聚合物的链端密度(改编自 Kumar，1990)

径范围内链端密度的分子量依赖性[$\rho_e(\sigma=1)$]，Kumar 等(1990)建议采用一个经验关系式：

$$\rho_e(\sigma=1)=a+b\exp(-c/N) \tag{14-1}$$

其中 a，b 和 c 是拟合常数。图 14-3 给出的链质心密度图，在距壁 3σ 处有最大值，这个距离小于同样尺寸的链的本体 R_g；在距壁约 $2R_g$ 处链质心密度达到本体值。

Kumar 等(1990)的工作清楚地说明了未稀释的聚合物材料中表面对分子构象和形态的几项特别影响。对于质心位于距壁 R_g 范围内的链，相对于本体内测得的值，在垂直于壁的方向上测得的平均链尺寸是减小的。而且，如图 14-3 所示，这种垂直于表面方向上的尺寸减小是与 R_g 成比例的。平均说来，平行于表面方向上的链尺寸是大于本体值的。总的

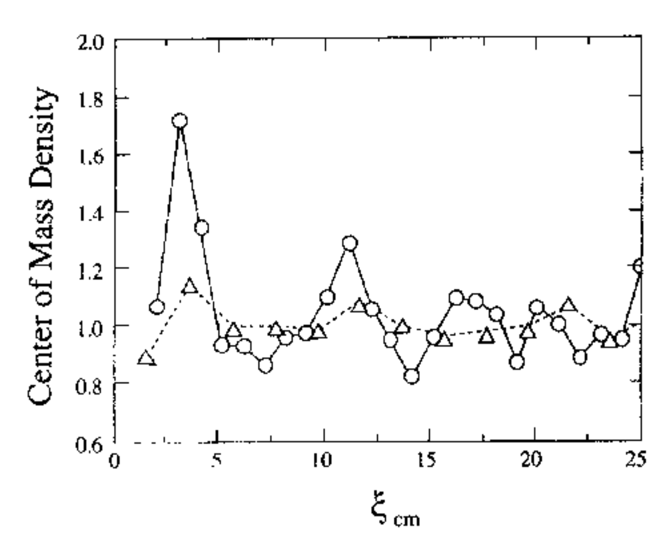


图 14-3　与本体材料相比的，与以链段直径衡量的离开固体壁的距离 $\xi(=Z/\sigma)$ 有函数关系的链长为△，$N=50$；○，$N=100$；□，$N=200$ 聚合物的链质心密度(改编自 Kumar，1990)

回转半径似乎是与位置无关的。表面 $2R_g$ 范围内分子链的构象出现了不对称性，因为事实上靠近壁的大分子的"壁-面"扁平化了。后面的这两点将在本节后面的部分和 14.2.2 节再次讨论。

• p. 662 •

链段是强烈取向的，但仅在非常靠近壁($<2\sigma$)的地方，这里它们表现出的链段序参数 S_B 为 -0.2($S_B=[3\langle\cos^2\theta_x\rangle-1]/2$，$\langle\cos^2\theta\rangle$ 是所有链段与垂直于表面的 x 轴所成夹角的余弦的均方值)(Kumar 等，1990)。(正如 S_B 的定义所指示的，$S_B=-0.5$ 对应于表面平面内的完全取向。)在 $\sigma>2$ 时，链段序参数为零。平均来看，与链段相比，整个链的取向比较弱。链序参数(定义为 $S_c=[3\langle\cos^2\theta_{i,x}\rangle-1]/2$，对第 i 根链的所有链段进行平均)的值为 -0.08，指示出比较弱的平行倾向，但这是可以检测到的，与质心距壁 $2R_g$ 以远的链序参数为零的情形不同。

后面的这些性质在 Mansfield 和 Theodorou(1989)工作中描述得更充分。他们研究了聚合物-真空界面，因此他们的构象结果与 Kumar 及其合作者对聚合物-固体界面的研究结果的普遍的相似性证实了这两种情况间的本质联系。Mansfield 和 Theodorou 将他们先前的工作推广，以研究他们观察到的并且在图 14-3 中也可以看到的链扁平化，是否是由链的内在形状变化引起的，或者起因于链作为整体表现出平行于表面取向的趋向。为了研究这个问题，他们考察了测量大分子内在形状而不依赖于取向的两个量，即链的跨度以及回转半径张量的本征值。这些量(由 Mansfield 和 Theodorou 确切定义)是仅相对于大分子那坐标系测得的量。他们的结论说明，在模拟的精确度范围内，大分子的总体形状实际上是无扰的，甚至在离表面一个回转半径的范围内也是如此。

• p. 663 •

通常发现，本体内大分子的构象处于各向异性的分布状态(Solc 与 Stockmayer，1971)；球形对称性仅是对整体分布统计得到的平均构象的性质。Mansfield 和 Theodorou(1989)的结果的含义是表面区域从本体分布中优选那些具有长轴平行于表面排列趋向的分子。这个结论与 Kumar 等(1990)的观察一致，并进一步说明，甚至直到表面区域，分子

的总体回转半径与本体值相差很小。Carton 和 Leibler(1990)指明，各向异性物体的构象以可预测的普遍的方式适应于不均一密度区域，比如聚合物表面。

另外一项对通过计算机模拟来理解聚合物表面有贡献的工作是 Bistan 与 Hadziiannou(1990)所做的分子动态模拟。分子动态模拟是最为严格和最为准确地真实地模拟聚合物熔体表面性质的手段。如果人们对动态性质(如近表面的扩散)关心，就应如这些作者们所做的沿着这条路线去研究；我们这里讨论的这些类型的结构信息，也可以通过这种模拟得到，但并不一定优于通过 Monte Carlo 方法所得到的结果。所有前面介绍的结构特征，Bistan 与 Hadziiannou(1990)也观察到了。他们以及 Wang 和 Binder(1991，1992)也研究了由某些链段引起的优先的表面吸引或排斥效应。这在某些链段被化学改性从而产生化学活性的情况下是重要的。可以预测，优先的链端吸引将它们带到表面上(Wang 和 Binder，1992)；稍微较不明显的事实是，对所有的链段进行改性使它们对表面具有吸引作用减弱了链端在表面上的增强。回顾一下，这是预期到的效应，因为一条具有 N 个链段的链仅有两个端点，如果像通常一样 $N\gg2$，那么内部的链段就会赢得对表面的竞争。

Bistan 与 Hadziiannou(1990)指出，在近表面，平行于表面的分子活动性增强，而在垂直于表面方向测得的活动性降低；表面吸引作用则会进一步降低这种活动性。链的连接性看来会降低由硬壁引起的表面序态，而这种序态在有间断的然而相同的链段组成的流体中会出现(Horn 和 Israelachvili，1981)。

14.2.2 意义与解释

• p.664 •

计算机模拟所揭示的事实的总的图像是相当清晰的，并且不同模拟方法所得的结果是一致的。致密的本体聚合物的低的可压缩性(除了在相当高的温度下)使得聚合物密度在近表面(大于相当于链段直径距离的范围)取非常接近于本体密度值。表面对链构象的影响基本上专一地施加在表面约 2σ 的范围内的那些链段上。这些链段倾向于具有一种平行于表面排列的取向。这造成了高分子形状的一些局部不对称性，但并不严重扭曲大分子的总体形态。在近表面大分子的总体形态是与本体内大分子相似的，但在这种情况下分子长轴优先地沿表面排列。链端密度在表面 2σ 范围内增强高达 40%，多少依赖于可能的与表面的吸引性相互作用(de Gennes，1987)。对由此引起的与其它材料的粘结性能可以预测(Prager 和 Tirrell，1981；Brochard 和 Pincus，1992)。在与壁没有特殊相互作用的情况下，这些性质可以通过基于无规行走的理论来了解(Helfand 和 Tagami，1971)。简单设想，一根链的中间链段置于不可贯穿的表面附近，需要从放置点发出两条无规行走轨迹而不逾越不可贯穿的壁垒。与将一个链端的链段置于表面附近，虽然较长仅是单个的无规行走配置相比，以熵为判据可以说明(Helfand 和 Tagami，1971)实现起来比较困难，因而可能性较小。

由于分子链的连接性，一些施加于直接靠近表面的链段上的影响沿表面深度方向传播至与高分子线团尺寸相同数量级距离的范围之外。在表面 $2R_g$ 的范围内，链质心密度与各向异性的链形态排布都显示出了表面增强效应。因此，2σ 是链段受表面扰动的长度尺度，而 $2R_g$ 是整体链性质被表面改性的长度尺度。聚合物材料比其它材料显示出了它们表面的更多的非局部影响，而这对理解聚合物表面张力是有一定重要性的(Rabin，1984)。然

而，大多数链段水平上的聚合物表面结构特征是与整根链的分子量无关的。(表面链端富集是这个论断的例外，见式 14-1。)图 14-4 示意性地说明了一种简化的理解怎样和为什么表面高分子的构象不同于本体构象的方式。

所有上面提到的特征基本上可同时从聚合物熔体和玻璃态固体与硬壁或真空(或空气)接触的表面获得(Theodrou，1988，1989)。在这些密切关联的情形之间唯一明显的区别是，在自由表面上总的密度分布比在固体边界上具有稍许多的自由度可以调节(见图 14-1)；在所关心的多数温度下，从效果上看真空界面表现得像聚合物的固体边界一样。结晶性的聚合物表面还没有深入地用计算方法研究过。

• p. 665 •

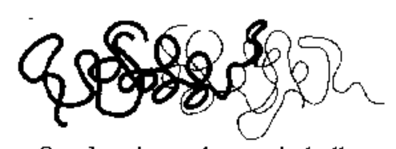




图 14-4 构象交换概念的示意图。在上图中，如在本体聚合物中，两根链是互相交叠的。为了沿虚划线生成表面而不改变高分子链段的密度，那些描绘得轻和重的链的与虚划线相交的部分被折叠或反射回它们自己那一边，其效果是每个键的旋转状态集居数不受影响，但是垂直于表面压缩了大分子的总体范围(Silberberg，1988)

大多数模拟中所看到的现象可以在合理的范围内进行理论解释。通过自洽平均场(SCMF)理论(有不同的方式；见 Scheutjens 和 Fleer，1980；Freed，1987；des Cloiseaux 和 Jannink，1990)可以预测模拟中所观察到的很多链构象的情况，比如在表面附近链端密度的增强。SCMF 理论将高分子链设想为无规行走，并被邻接链段之间的相互作用形成的势场扭曲(Helfand 和 Tagami，1971)。这样可自洽地确定链段的位置和有效势能。格子形式的 SCMF 理论是预测所观察到的链段序参数的好工具(Helfand，1976；Helfand 和 Weber，1976)。例如 Helfand(1976)的一个模型预测在靠近表面的第一格子层中链段序参数是－0.22，在第二层之后衰减到零，这与 Kumar 等(1990)的结果符合得很好。

对于未稀释聚合物的表面的高分子构象的一个虽然稍嫌简单，但特别富有启发性和吸引人的理论性的观察是由 Silberberg(1988)提供的。他精心构筑了一个称为“构象交换”的概念，这与在聚合物表面赋予反射性边界条件的高分子构象 SCMF 理论一致，但计算起来更为简易(与 Helfand 和 Tagami(1991)的模型中的无限强不相容性的极限和零压缩性相当)。基于这种分析的概念是表面对链段的局部无规取向，或者对垂直于表面的链端无规放置不施加任何影响。这一点，我们从模拟中已看到，在细节上是不正确的，但在离表面 2σ 的范围以外是正确的。因而“构象交换”是模拟作为整体的链的球形构象性质的一个可靠工具。

Silberberg(1988)所采取的步骤是设想处于热力学平衡态的各向异性的均匀的聚合物熔体，穿过熔体按这样一种方式设置一个表面，即使得它被链段的一个无限大平面所截，如果这个表面被用来模拟实际上不可贯穿的固体或真空表面，这种表面被链的切割就须取消。“构象交换”或者反射性的边界条件排除了对表面的交叉同时保持了本体密度，通过沿表面移动并且按以下步骤解开了所有与表面交叉排列的分子链。在表面的一边，每一根链或者链的一部分，都在表面的另一边有一相应的镜像链或镜像部分。对这样的链通过

从表面的一边移走这根链的所有部分并且放置到其镜像部分处来解离脱开。那些被解脱的起始链的部分和相应地镜像母链复合在一起。这样，总体密度保持下来了，因为所有的链都被能量上等效的链所代替；因此，虽然熵有所减少，体系的内能却没有变化。这个概念描绘于图 14-4 中。

• p. 666 •

这种分析的方法学图解于图 14-5。不存在表面时，那些质心落在 x_0 和 x_0+dx_0 之间

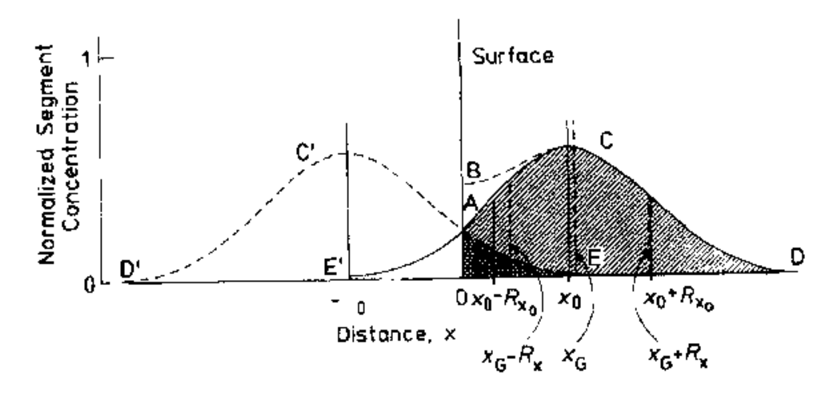


图 14-5　聚合物熔体中的链段分布。质心在 x_0 处的大分子具有 E'ACD 的链段分布，而质心在 $-x_0$ 处的大分子具有 D'C'AE 的链段分布。如果 $x=0$ 处的平面是一表面，那么 E'A0 和 EA0 部分的分布则分别是被禁止而要交换的。这样出现了分布 0ABCD。质心从 x_0 移至 x_G，并且垂直于表面的回转半径从 R_{g,x_0} 减小为 $R_{g,x}$ (Silberberg，1988)

的链在 x-轴上对平均单体密度 ϕ 的贡献由下式给出(Silberberg，1988)：

$$\phi(x,x_0)=\phi_0\exp[-\beta(x-x_0)^2] \tag{14-2}$$

式中 ϕ_0 是一常数且 $\beta=3/2N\sigma^2$。这个函数来源于控制本体链构象的基准高斯分布。当聚合物被表面切割时，附近的高分子的链的构象统计就会在维持本体密度的制约下进行调整，同时又不与表面相交。那些起初在 x_0 的链的最终密度分布为

$$\phi_s(x,x_0)=\phi_0\{\exp[-\beta(x-x_0)^2]+\exp[-\beta(x+x_0)^2]\} \tag{14-3}$$

如图 14-5 所示，净的效果是将链质心从 x_0 处移至

$$x_G=x_0\operatorname{erf}(x_0\beta^{1/2})+(\pi\beta)^{-1/2}\exp(-\beta x_0^2) \tag{14-4}$$

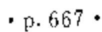
并且减少了回转半径中的 x 组分

$$R_{g,x}^2=R_{g,x_0}^2-(x_G^2-x_0^2) \tag{14-5}$$

式中，R_{g,x_0}是"未切割"聚合物中回转半径中的 x 组分。

总的效果表示于图 14-6 中，其中链段密度贡献是对距表面不同距离处的链作图的。除了先前讨论过的局部密度梯度之外，明显地，表面可在与高分子线团的无扰尺寸相当的长度尺度上显示离域或长程的效应。式(14-3)～(14-5)的总的效应是近表面区域的聚合物分子在平行于表面方向上取相对扁平化的构象，恰如在前面介绍的模拟中所看到的(Mansfield 和 Theodorou，1989)。而且，修正的密度分布[见式(14-3)]在近似相当于 $R_{g,0}$ 的距离处出现一质心密度最大值。图 14-6 清楚的表明质心位于或超出 $2R_g$ 范围的链基本上无扰地呈本体中发现的链段的高斯分布状态。这些在前面讨论的很多模拟结果中已看到的效应，对表面性质产生了很多重要的影响，比如对表面能的离域贡献，以及进一步派

生的对如粘结、润湿等仍需深入探索的性能的影响。


• p. 667 •

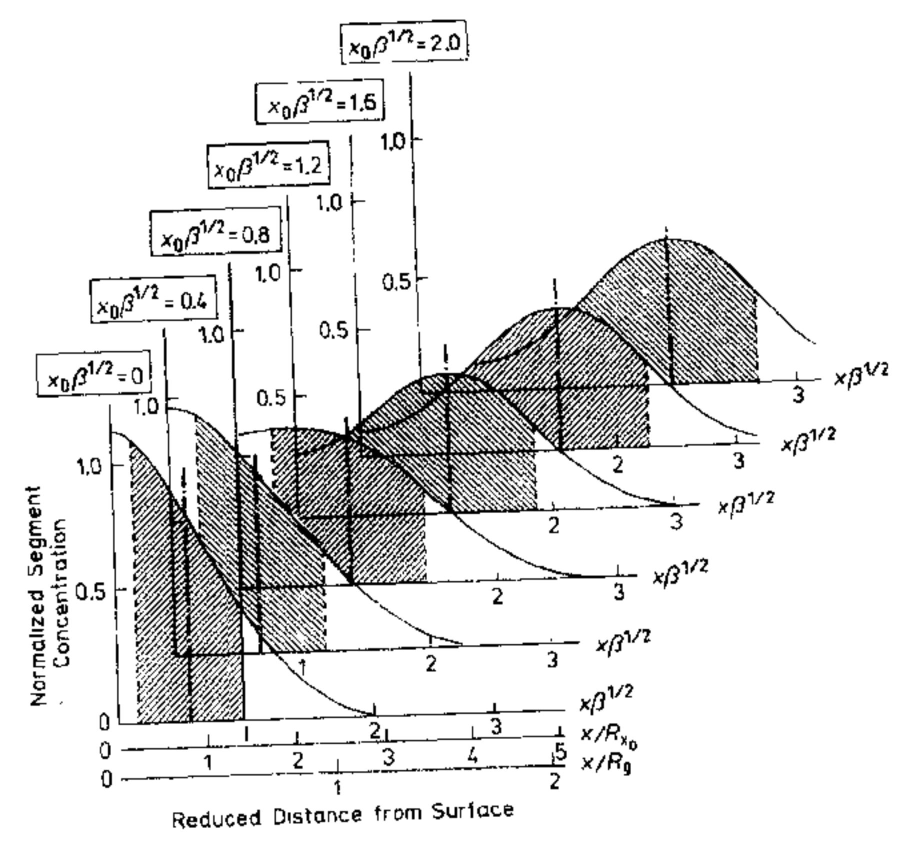


图 14-6 聚合物熔体中离表面不同距离处的链段分布。框内的数字指无扰链质心的位置 x_0，按那些链的平均尺寸进行比例变换；与表面的距离 x 也按相同的方式进行变换(Silberberg,1988)；β 的定义见文中；- - - -，质心的位置；——，回转半径 R_g 的位置

14.3 聚合物材料的表面张力

14.3.1 前言

可以论证表面力能学是最重要的材料表面性质。表面张力，或者对于固体更恰当地说是表面能，表示的是产生表面所必须做的功。进而，它们在很大程度上从多个方面决定了宏观上材料表面与其它材料表面如何相互作用。在本章中我们基本上互换地使用表面张力和表面能，虽然后者更加通用而前者应严格地仅适用于液体。张力指的是来源于应力的力，这种应力与可逆地产生新表面的过程相联系，而这一过程对于固体在实验上常常是不能实现的。不管怎样，在这里我们将既使用表面张力又使用表面能来表征产生单位面积的新表面所需的可逆功。

• p. 668 •

在上节中，注意力集中于聚合物表面的分子形态。观察到虽然密度在相当于几个链段直径的距离内急速从本体降到基本上为零，然而链的平均构象则在比线团的无扰尺寸大

得多的尺度上受到影响。与这些离域效应相关联的构象熵的减少,和部分地与急剧的密度梯度相关的内能的升高,以及界面区域内链段受到的新的能量的相互作用,导致作为一个整体的体系具有多余的自由能。以热力学变量来表示,这些多余的自由能(单位面积上),γ,由以下关系式给出:

$$\gamma = (E - TS + PV_s - \Sigma N_i\mu_i)/A_s \tag{14-6}$$

式中,E 是内能,T 是绝对温度,S 熵,P 压力,V_s 体积,A_s 面积,N_i 和 μ_i 分别指组分的摩尔数和化学势,所有的这些量都对表面区域而言。式(14-6)右边前三项代表体系具有此表面时的自由能。$\Sigma N_i\mu_i$ 代表假设由相同的组分组成的同一混合物在没有此表面时的自由能。因而,表面张力 γ 代表的是与此表面存在相关联的单位面积上的过剩自由能。

表面张力可以采用上节提到的与 SCMF 方法相关的手段进行理论上的模拟。不过,在讨论理论之前,我们先来探讨一下实验方法学和表面张力测量的结果。

14.3.2 测量表面张力或表面能的实验技术

测量表面能所采用的实验技术的种类在很大程度上决定于聚合物样品的状态。有关步骤和方法的全面综述已由 Wu(1982)和 Koberstein(1987)给出。对于处于液体状态的聚合物的表面,表面张力可极为方便地通过多种方法之一测定,即在表面施加一个力,测量由此导致的表面面积的扭曲。近来发明的这类方法如测量表面自由张力波引起的表面扭曲(Sauer 等,1987),或通过测量电磁迫动引起的小的表面扭曲(Ito 等,1990)正在高分子溶液中获得大量的应用,但还未有效地应用到本体聚合物上。

基于通过施加力可逆地产生表面的步骤,对于液体很有效,而对于固体聚合物实际上是不可能实施的。例如,交联聚合物会通过(常是不可逆的)与表面能无关的机理(如粘弹性)来抵抗表面的形变。因而几类间接法被用于固体的测定。其中最常见的是外推法和润湿法。最近,对通过直接测量分子水平的接触粘结来确定固体表面能的方法有所探索(Merrill 等,1991)。

14.3.2.1 聚合物液体的表面张力

· p. 669 ·

最通用、如果非常细心操作也是最精确的测量聚合物液体表面张力的方法是液滴(或气泡)外形法,这种方法基于液滴的平衡形态由起缩小表面面积作用的表面张力和扭曲并扩展表面面积的重力效应之间的平衡所决定的原理。液滴可以呈座生或悬垂形态,决定于重力是将液滴拉向前还是拉离开支持表面。对于一悬垂液滴的力的平衡已由 Bashforth-Adams 方程(Bashforth 和 Adams,1892;Hartland 和 Hartley,1976,Huh 和 Reed,1983)描述

$$d\theta/ds = 2/R + gz\Delta\rho/\gamma - \sin\theta/x \tag{14-7a}$$

$$dx/ds = \cos\theta \tag{14-7b}$$

$$dz/ds = \sin\theta \tag{14-7c}$$

式中,θ 是液滴在顶端的外形的切线与沿液滴外形(假定在三维空间中是轴对称的)二维投影在 Cartesian 坐标轴 x 和 z 上的切线的夹角,R 是在顶端的曲率半径,g 是重力加速度(沿 z 方向的重力),$\Delta\rho$ 是液滴与其周围环境的密度差,s 是沿投影液滴外形在顶端测得的

弧长坐标。三个未知量 θ,x 和 z 的边界条件是当 s 等于零时,它们均为零。表面张力由液滴外形的数字化图像与方程组(14-7a,b,c)的解的形态进行比较获得,改变参数 γ 直到获得好的符合(Anastasiadis 等,1988)。图像分析方法的进展提高了这些方法的准确度和方便性。其它的液滴(或气泡)形态也可应用,除了细节之外,其分析的物理基础与所描述的悬垂液滴法是相同的。其它液滴形态的选择在很大程度上依赖于所涉及到的材料(即其物理性质,如密度);当这些方法被用来测量两种聚合物间界面张力以及两种材料间的密度差小的时候,这是一个特别重要的问题。

另一类基于不同的物理原理的液滴图形法是有关旋转或旋绕液滴的方法(Princen 等,1967)。液滴或空气(或其它气体)泡悬垂于一水平的圆筒形管中。如果人们希望确定一聚合物和空气之间的张力,可以通过将一空气气泡置于聚合物流体中间。管子以角频率 ω 旋转使得密度较低的物质在表面张力、浮力和离心力的作用下沿旋转轴伸展并且与轴平行地变形至平衡长度 L。表面能由下式计算:

$$\gamma = \Delta\rho\omega^2/(4C) \tag{14-8}$$

式中 C 由下式决定:

$$L = 4(Cr^3 + 1)/(3Cr^{1/3}) \tag{14-9}$$

式中 r 是液滴的起始半径。所有的液滴图形法都要求,面在使用过程中也引起困扰的是需要保证测试的液滴图形确实代表了平衡状态。这就需要长的测试时间以及随之而来的需要在这段时间内保证稳定的可控制的温度、湿度等实验条件。

• p. 670 •

其它的通过表面的物理扭曲来测定表面张力的主要做法是穿过表面插入一物体,如平板或环(Wilhelmy,1863;Dettre 和 Johnson,1966)作为施加一可知扭曲(通常通过克服重力升高表面)力的手段。当一固体板(在实际中常使用玻璃或铂)被竖直地浸于聚合物流体中,即当穿插在聚合物和空气(或其它控制的环境)间的界面时,如果聚合物更倾向于润湿固体(比空气),聚合物流体将被带到板上,在重力方向产生一相应的力,写为

$$F = p\gamma\cos\theta - \rho gAd \tag{14-10}$$

式中 p,A 和 d 分别是固体板的周长、截面积及浸润深度,而 θ 是所润湿聚合物流体在板上的接触角。作为浸润深度的函数,通过测量板上的力,由式(14-10)即可确定表面张力(Dettre 和 Johnson,1966)。这里,平衡态的保证也仍是一重要前提。

14.3.2.2 聚合物固体的表面能

间接法最常用来确定聚合物固体的表面能。Wu(1982)仔细地讨论了外推法;这些方法包括在其它非直接关心的条件下测量化学上同一聚合物的表面张力,比如在那些其它条件下该聚合物是液体。使用的外推是从条件的系统改变回推到所关心的条件下。对于本体聚合物,已使用过两个这样的方法,并且对所研究的体系得出了合理一致的结果。分子量和温度的变化都被用来产生液态的聚合物试样;测量表面张力并通过温度降低或分子量增加外推至所关心的固态条件。上面讨论的液态表面张力法可以采用(Wu,1982)。浓度外推,也就是把聚合物固体溶解在一种溶剂中,测量作为溶剂浓度函数的表面能,并且外推至本体,这种方法不推荐使用,因为对一种组分会倾向于分离至表面的双组分混合物,外推是不可靠的。如果外推曲线的斜率在 T_g 按液体和玻璃的热膨胀系数比变化,则外

推通过一玻璃化转变温度可以是相当精确的(Wu,1974)。一些与外推法有关的结果将在下面的部分简要讨论。不过,在这儿提及一些影响它们的使用性的一般性考虑是适宜的。
• p. 671 •

这些考虑中主要一条是任何自液态开始的外推都不能获得结晶性对固体表面能的影响(Schonhorn,1968a,b)。很多聚合物是至少部分结晶的,进而,由于聚合物固化时所接触的表面的可能影响以及某些表面取向现象(前面讨论过)的影响,表面上高分子的结晶性有可能与本体状态不同。已经认识到物质的密度是决定表面张力的一个重要因素[见下面的式(14-15)],并且例如,在20℃结晶聚乙烯的密度比非晶聚乙烯大约17%。这些结晶有序性对表面张力影响的看法也以不同的方式适用于其它微结构的聚合物材料。从对无序液态进行的测量所获得的表面张力数据来估计有序的嵌段共聚物材料的表面张力是不准确的,因为对所关心条件下的表面序态和分离状态无法通过自高温的外推得到充分的认识。使用外推方法时的另外一项考虑是对有关表面能以及会被改变的参数的变化方式的了解。虽然表面能以温度倒数的形式变化的概念(见下一节)理论和实验合理符合,对聚合物液体的表面张力分子量依赖性却很少理解,特别是从理论观点来看,这种不确定性使得外推可能不能实现。

润湿法是确定固体聚合物的表面能的其它间接法的主要类型。这涉及到各种液体的座生液滴与表面接触时接触角 θ 的测量。Fox 和 Zisman 首先开始这条路线的研究并且设计了这种类型的最广泛采用的方法,即人们所知的临界表面张力的测量(Fox 和 Zisman,1950)。通过测量一系列具有不同液体-蒸气表面张力 γ_{LV}的液体的平衡接触角,并且外推到完全铺展即当 $\theta=0$ 时的情况可以确定量 γ_c

$$\gamma_c = \lim_{\theta\to 0}\gamma_{LV} \tag{14-11}$$

Young's 方程,即 $\gamma_{LV}\cos\theta=\gamma_{SV}+\gamma_{LV}$,将座生液滴的液体-蒸气表面张力与固体的表面能和固体-液体界面能通过接触角 θ 联系起来,使用零接触角极限时的 Young's 方程给出

$$\gamma_c = \gamma - \gamma_{SL} - \pi_e \tag{14-12}$$

这里 π_e 被认为是铺展压并且等于固体-蒸气表面能 γ_{SV}和在真空中固体表面能 γ 的差,这样当 γ_{SL}和 π_e 小时,γ_c 将是 γ 的很好的估计值。通过采用极性与固体相似的液体可以缩小 γ_{SL};而当液体接近于完全润湿固体时 π_e 变得较大(这里的推断是一相当矛盾的结论即不应当从非常接近的情况外推到零接触角的情况)。

这种润湿方法是一种预测固体表面能的特别方便与简单的技术,但是在仅仅作为估计时最有用和合适的。与其它方法如上面讨论过的更为严格的液态法直接比较表明,γ_c 几乎总是以10%的量级小于用其它方法测得的 γ 值。如果基于体现在式(14-12)中的原理考虑这是可以理解的。这种方法的困难在于选择一系列合适的液体并且可靠地外推至零接触角。最好的系列液体是在极性上彼此相似同时又与想要研究的固体相似。Wu(1979)提出过一种变通的但又相关的润湿方法,称为"状态方程"法。这种方法减小了上述某些效应引起的不准确性。液体如何与固体相互作用的问题,即非表面力能学作用的方式。在使用这些技术时也需要得到认识。一独立的液滴会垂直于固体施加一机械张力并可能引起分子重排。此外、甚至当所使用的液体从本质特性上与固体不相容时,有时也难于保证绝对地没有液体渗透进入固体。

• p. 672 •

近来,已在通过对同一(或不同的)引入明确界定的紧密的分子接触的固体,测量接触粘着力及表面形态来确定固体的表面(或界面)能方面取得了进展(见 Merrill 等,1991;Chen 等,1991;Chaudhury 和 Whitesides,1991;Hom 和 Smith,1992)。这些方法的基础是关于固体相互接触的 Johnson,Kendall,Roberts(JKR)理论。这个理论假定分子间的相互作用产生的接触粘着是非常短程的,所以仅仅通过表面那些发生接触的部分(而不通过表面那些虽与另一固体靠得很近但不接触的部分)进行作用。虽然这个假定在细节上是站不住脚的,但 JKR 理论得出的可验证的预测已经过广泛的检验(Horn 和 Israelachvili,1987;Merrill 等,1991),而且定量地看是相当可靠的。

从确定固体表面能的观点看,对于半径为 R_1 和 R_2[而 $R=R_1R_2(R_1+R_2)$]具有相同性质,包括本体弹性模量 K,表面能 γ、处于外力 F 作用下的两个弹性球间的接触,JKR 理论的核心结果是,对于两种固体间接触面积的半径 a 有

$$a^3 = R/K\{F + 6\pi R\gamma + [12\pi R\gamma F + (6\pi R\gamma)^2]^{1/2}\} \tag{14-13}$$

而分开两个固体表面所需的(张)力

$$F_s = 3\pi R\gamma \tag{14-14}$$

对这两种量(对于已知的 K 和 R 值)的测量使得可能通过两种独立的方法确定 γ。在第一种方法里,a 作为所施加压力 F 的函数来测量,γ 通过将数据用式(14-13)拟合而得。式中第一项是对于非粘着性的弹性球而言的,而其它三项则体现了表面能对固体变形的额外贡献。Chaudhury 和 Whitesides(1991)就交联的聚二甲基硅氧烷球的情况,采用一可以对 $a(F)$ 精确测量的显微镜装置对式(14-13)的有效性进行过检验,发现它可以对他们的数据给出很好的拟合并给出一合理的表面能值($\gamma=22\text{mJ/m}^2$,已从早期的测量中熟知)(见 Wu,1982)。

Merrill 等(1991)使用了由 Israelachvili(1991)发展起来的表面力装置技术研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的两个特定表面间的接触。这种方法涉及到制备薄的光滑的 PET 片并且用这种方法的光学干涉术来确定自粘着性接触"跳离"的幅度,而这与 F_s 直接关联。

表 14-1 不同方法测得的 PET 表面能值的比较

$\gamma(\text{mJ/m}^2)$	方法	参考文献
43	临界表面张力	Fox 和 Zisman(1950)
44	Wu 的"状态方程"	Wu(1979)
45	熔体外推	Wu(1982)
61	表面力测量	Merrill(1991)

他们也发现 JKR 理论对他们的观测给出了很好的解释。对分开的力[式(14-14)]的测量给出了 γ 值,$61\pm2\text{mJ/m}^2$。表 14-1 对此与用其它方法确定的 PET 的 γ 值作了比较。

• p. 673 •

表面力法与其它方法所确定数值的差别引出了一些有趣的问题。如从式(14-12)所看到的,以及考虑到从熔体外推获得 PET 结晶性对 γ 影响的不可能性,假定润湿法有低估表面能值的趋势,有可能较高的值是最准确的。不过,在表面力法的应用中有许多微妙的影响要考虑。分开表面的力可能会因表面重排和/或接触互穿引起的扩散效应而升高。Chen 等(1991)与 Chaudhury 和 Whitesides(1991)在检验式(14-13)时看到,某些表面存在滞后效应,也就是说,施加相同的力,可以观察到不同的接触半径,决定于所施加的力是在升高还是降低的过程中。他们把这些效应归因于发生在两表面间接触区域内的动态重排过程。

14.3.3 聚合物材料的表面张力的实验结果

聚合物材料的表面张力的实验数据的全面汇总已经有了(见 Wu,1989)。一系列商业上重要的聚合物的典型实验测试表面张力值列在表 14-2 中。聚合物材料的表面张力通常处于 20～50mJ/m² 的范围内;这些数值比它们相应的小分子对应物的值要大。这部分是因为较高分子量材料的增大了的密度,因为表面张力是材料密度的一个敏感函数。组合贡献法已被用来估计表面张力值,其基础是联系表面张力与密度的经验性的 Macleod(Macleod,1923)关系

表 14-2 一些常见聚合物的表面张力及其温度系数(摘自 Wu,1989)

聚合物	γ(mJ/m²)	$-d\gamma/dT$ (mJ/(m²·K))	Macelod 幂值
聚丙烯(无规)	29	0.056	3.2
聚苯乙烯(分子量 9300)	39	0.065	4.0
聚四氟乙烯	24	0.058	—
聚丙烯酸甲酯(分子量 25 000)	41	0.070	—
聚甲基丙烯酸甲酯	41	0.076	4.2
聚对苯二甲酸乙二醇酯	45	0.065	—
聚碳酸酯(双酚 A)	43	0.060	—
尼龙 66(分子量 17 000)	47	0.065	—
聚二甲基硅氧烷	21	0.059	3.5

$$\gamma = \gamma_0 \rho^n \tag{14-15}$$

这里 γ 是表面张力,ρ 是密度而 γ_0 和 n 是常数。Macelod 幂值 n 通常在 3 和 4 之间;几个实验测试值也列在表 14-2 中。而且,常数 γ_0 也可估计得到

$$\gamma_0 = (P/M)^n \tag{14-16}$$

• p.674 •

式中量 P 是重复单元的结合"等张比容",而 M 是重复单元的分子量。大范围的各种原子和化学基团的"等张比容"的表格已经有了(Quayle,1953;van Krevelen,1976;Wu,1982)。由组合贡献法计算得到的表面张力数值常常与实验数值相当一致。

总的说来,表面张力依赖于温度、分子量和化学组成。这些依赖性的函数形式部分地可由半经验性的 Macelod 方程(式 14-15)预期,化学组成既影响上面描述的常数 γ_0,也是决定材料本体密度的一个因素。然而,对于一种给定的聚合物,分子量和温度对表面张力的影响与这些因素对本体密度 ρ 的影响一致。虽然已对聚合物表面张力作了仔细的预测(见后),某些分子量和温度依赖性的半经验性关系仍是有用的。

一种足以描述实验上表面张力的分子量。依赖性的半经验性表述由下式给出(LeGrand 和 Gaines,1969)

$$\gamma = \gamma_\infty - k_e/M_n^{2/3} \tag{14-17}$$

式中 M_n 是数均分子量。当平均分子量增加时聚合物密度会稍微增加;这种影响已由可压缩聚合物的状态方程处理说明(Sanchez 和 Lacombe,1976,1977,1978;Sanchez,1983a)。通过使用式(14-15),表面张力随分子量的增加可以用本体聚合物增强密度的概念来解释。方程(14-17)最适合于低分子量的聚合物(Wu,1982),并且通常方程中常数 k_e 的幅值是这样的;使得在实验误差范围内,γ 在相当低的 10^4 数量级的分子量的范围时达到极限值 γ_∞,在相同的范围内本体密度也不依赖于分子量对较高分子量的聚合物,表面张力对分子量是相当不敏感的。

温度也是影响单一组分聚合物表面张力的一重要变数。实验上观察到,高度近似时,

分子量随温度升高而线性降低

$$\gamma = \gamma_0 - k_T T \tag{14-18}$$

• p. 675 •

实验测得的某些常见聚合物的表面张力数值，作为温度函数表示在图 14-7 和 14-8 中。高分子材料通常有一正的热膨胀系数。与分子量的影响相似，密度随温度升高的降低造成了材料表面张力的相应降低[见式(14-15)]。对很多种类的聚合物，常数 $k_T = -d\gamma/dT$ 在 0.05 和 0.07mJ/(m^2 • K)间变化；几个这种温度系数值也列在表 14-2 中。对小分子，这个温度系数通常较大[≈0.1mJ/(m^2 • K)](Paddy，1969)。聚合物中发现的较小的温度系数来源于几项因素，其中最重要的是可能与高密度聚合物相关的较低的热膨胀系数(Koberstein，1987)。另一项影响是离域的熵效应。在近表面区域"扁平化"的聚合物分子的构象熵的减少造成了对温度系数的正的影响(Silberberg，1988)。无论如何，如式(14-15)所表示的，由于表面张力对温度的敏感性，随温度升高密度的下降是主要的效应。净效果是随温度升高表面张力降低。这种影响的更仔细的起因将在下节更清楚地看到。

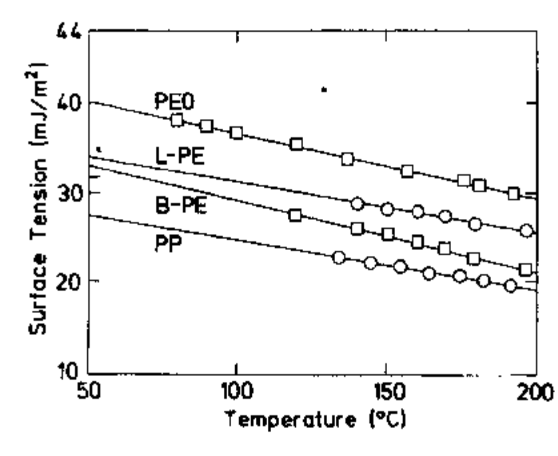


图 14-7 一些聚合物熔体的表面张力的温度函数；PEO，聚氧化乙烯，L-PE，线型聚乙烯，B-PE，支化聚乙烯，PP，聚丙烯(Wu，1992)

图 14-8 一些聚合物熔体的表面张力的温度函数；PCP，聚氯丁烯，PMMA，聚甲基丙烯酸甲酯，PVAc，聚醋酸乙烯，PIB，聚异丁烯，PDMS，聚二甲基硅氧烷(Wu，1982)

14.3.4 聚合物表面张力的理论层面

• p. 676 •

在详细地描述一些预测聚合物表面张力的理论手段之前，获得某些互相关联的因素如何起作用的近似的概念性的想法是有用的。我们将密切追随由 Helfand 和 Wasserman (1982)发展起来的论证路线。以此为目的，首先需要一个我们希望理解其表面张力的材料的自由能的模型。这里以及在下面的讨论中，我们将基本上采用 Sanchez 和 Lacombe (1978)的表示方法(虽然不是他们精细的格子流体模型，后者更为仔细和复杂)。这种方法将本体聚合物按 Flory-Huggins 方式(Sanchez，1983a)设想成为高分子链段和孔穴的混合物。位置尺寸为 b 的格子被用来计算相互联系的链段和孔穴混合的自由能，孔穴代表了密度或者更准确地说是由于材料自由体积引起的可压缩性。把体积分数为 Φ 的链段和 $(1-\Phi)$ 的孔穴混合为单位体积的 Flory-Huggins 自由能是

$$\Delta F_M = kT/b^3[(\Phi/N)\ln\Phi + (1-\Phi)\ln(1-\Phi) + (\Delta U/kT)\Phi(1-\Phi)] \qquad (14\text{-}19)$$

其中 N 是高分子的聚合度；ΔU 是每个链段的总的内聚接触能并且是当一大小为 b^3 的链段从 $\Phi=1$ 的本体移出至 $\Phi=0$ 处内能的增加(的一半)(Silberberg，1988)。$\Delta U/kT$ 可以看作是一个将两种组分，孔穴和链段混合的 Flory-Huggins 的 χ 参数。在这项讨论的部分时间里我们将会使用这个符号，因为它使得表面张力的讨论和相互作用参数为 χ 的两个不相容聚合物形成一不可压缩界面的界面张力的讨论实际上可按同一种方式进行(Helfand，1975)。

考虑(根据 Helfand 和 Wasserman，1982)一个表面具有急剧的密度分布，比如图 14-1 所示的 $T^*=1.5$ 的曲线。假定聚合物熔体链段数密度在一短的距离内快速地从 ρ 降到 0。进一步设想一长度为 Z 个链段的聚合物链的一部分位于表面区域。讨论的第一个问题是关于位于表面区的链段的这种序列的典型长度。一个进入表面区域的链段将会付出数量级为 χkT 的能量损失；因此 Z 个链段的序列将会承担 $Z\chi kT$ 的能量损失。在平衡态偿付驱动链段进入熔体表面区域所需的能量仅可以出自一个来源，即能量为 kT 的热涨落。其结果是 $Z\chi kT \approx kT$，导致 $Z \propto \chi^{-1} \propto \Delta U^{-1}$。如果 Z 个链段的序列的构象大致是无规行走[见式(14-2)]，那么它会跨越一 $bZ^{1/2}$ 级别的特征空间尺寸。这个长度表征了表面区域的厚度 D，按照这些考虑其变化必须符合 $D \propto b\chi^{-1/2} \propto \Delta U^{-1/2}$。

如果我们把 χ 解释为引入孔穴或降低表面区域的密度的能量损失，那么我们可以推论表面区域的厚度变化应当为 $D \propto k^{-1/2}$，即与聚合物压缩性的平方根成反比。对于不相容聚合物间的界面来说，是 χ 参数控制了界面厚度($D \propto \chi^{-1/2}$)。为了估计表面张力，我们观测发生在体积 DS 内熔体的表面区域密度的变化，这里 S 是材料的表面面积。在这个区域内的 ρDS 个链段，每个链段具有数量级为 χkT 的典型能量，因此按将孔穴和链段混合的能量计算，这个区域内的总能量为

$$\gamma S = \rho DS\chi kT \qquad (14\text{-}20a)$$

或

$$\gamma = \rho b\chi^{1/2}kT \qquad (14\text{-}20b)$$

依据上面的论证路线，这些等式表明了表面张力和可压缩性平方根之间的反比关系，或者与链段间内聚接触能平方根的比例性。这种联系性已经为广泛的实验数据检验并且由 Sanchez 提出的更细致的理论证明(1983b)。

• p. 677 •

这种类型的论证的严重限制是其本身的不一致性。设定的是尖锐的界面，但发现了表面区域的无规线团大小的尺寸。需要并且已经有了一种更为协调的细致的表面和界面的理论(Helfand，1980；Helfand 和 Wasserman，1982；Poser 和 Sanchez，1979)。有不止一种方法可以实现这种理论的推导，但其基本物理是相似的。聚合物分子以一种减小自由能的方式使自己铺砌于表面区域内，而自由能包括表面对大分子构象影响的贡献，也包括在表面区域内与其它分子的相互作用。这里我们讨论基于 Cahn-Hilliard(Cahn 和 Hilliard，1958)理论的基本方法，这种方法利用了式(14-19)的自由能模型。另一种 SCMF 理论仅在无限分子量的限制下被有效的研究过(Helfand 和 Wasserman，1982；Anastasiadis 等，1988)。

表面和界面的详细理论(Poser 和 Sanchez，1979；Silberberg，1988)从一种比上面简单论证更为详细的表面区内链段密度分布计算出发。在表面区域垂直于面的 Φ 对于位置 x

的依赖性可以通过简单化的 Cahn-Hilliard 自由能积分来确定

$$\Delta F_\sigma = \int_{\infty}^{-\infty} [\Delta F_{\sigma M} + K(d\Phi/dx)^2] dx \tag{14-21}$$

这里 $\Delta F_{\sigma M}=\Delta F_M(\Phi)-(\Phi/\Phi_M)\Delta F(\Phi_M)$，且 Φ_M 是本体体积分数[$\approx O(1)$]。K 被看作是包括分子间相互作用信息的影响参数，并且可从 $\Delta F_{\sigma M}$对 Φ 的复合导数计算得到，利用式(14-19)确定 $\Delta F_{\sigma M}$得出 $K=\Delta U/2b$。有些作者(Poser 和 Sanchez，1979)把 K 处理为一个通过拟合实验数据而得出的参数。ΔF_σ 是每个链段的表面自由能。式(14-21)中两个项代表的是：第一项，假设在局部密度上是均匀的情况下材料的自由能；第二项，由于事实上密度是变化的，而造成的对表面区域的自由能的贡献。这种形式的理论被称为"平方-梯度理论"并且是一个非常成功的近似(Davis 和 Scriven，1982)，虽然人们可以想像得到特别是对于非常尖锐的界面密度分布的高阶导数应当被考虑在内。

在这个理论中通过相对于穿过表面区域的链段密度分布 $\Phi(x)$的变化简化式(14-21)的自由能来获得表面张力。这种简化得出

$$\Delta F_{\sigma M} = K(d\Phi/dx)^2 \tag{14-22}$$

从而自式(14-21)的表面自由能导出的表面张力可以写成随变数变化

$$\gamma = 2\int_0^{\Phi_M} [K\Delta F_{\sigma M}(\Phi)]^{1/2} d\Phi \tag{14-23}$$

方程(14-22)和(14-23)提供了理论上计算表面(或界面)密度分布和表面(或界面)张力的方法。前者可根据如图(14-1)的那些模拟。或者从下面要讨论的近年越来越多的实验结果来验证。随着在不同的模型中所采用的自由能的表示式的不同，理论是多种多样的。

• p. 678 •

对于大多数所关心温度下的本体聚合物熔体，由平方梯度理论预测的表面分布是非常狭窄的，与链段尺寸 b 属同一数量级。这与前面讨论过的模拟所得出的结论完全一致。更重要的是与表面张力及其温度系数的实验数据的比较，这已由 Silberberg(1988)和 Poser 与 Sanchez(1979)最为广泛地研究过。图 14-9 展示了几种聚合物的实验数据与理论结果的比较，理论结果在常数 K 为 $\Delta U/2b$ 时以约化变量的形式给出。很清楚几方面结果符合得很好；通过调节 K 至 $0.55\Delta U/b$，γ 的幅值几乎完全一致(Poser 和 Sanchez，1979)。

γ 的负的温度依赖性也相当准确地得到了。其来源在物理上有所启示。几位作者(Hong 和 Noolandi，1981；Rabin，1984；Silberberg，1988)说明还有一项对表面张力的额外贡献未包括在式(14-23)中。这来源于近表面的链联系性的离域效应；换句话说，在模拟中而没有在平方梯度理论中获得的，连接的链段试图排布进入受约束的表面区域的效应，将相互作用沿链传播至很远的区域。Rabin(1984)表明通过把 K 修正为 $\Delta U/(2b)+kT/(24\Phi b)$可以把这种效应引入式(14-23)。这一修正加上了一个对表面张力的温度系数的正贡献。因而，虽然量上可能是显著的，但它不是聚合物表面张力对温度依赖性的决定性影响。这种正的效应源于这样的事实，即当温度升高时，对链构象约束的重要性上升，从而随温度变化提高了表面自由能。决定性的效应源于的事实是，当温度升高时，更多的孔穴被引入表面区域从而降低了其密度。表面的密度分布加宽见于图 14-1，当温度上升时，在狭窄的受约束的表面区域内链段的排布产生了更大的自由性。

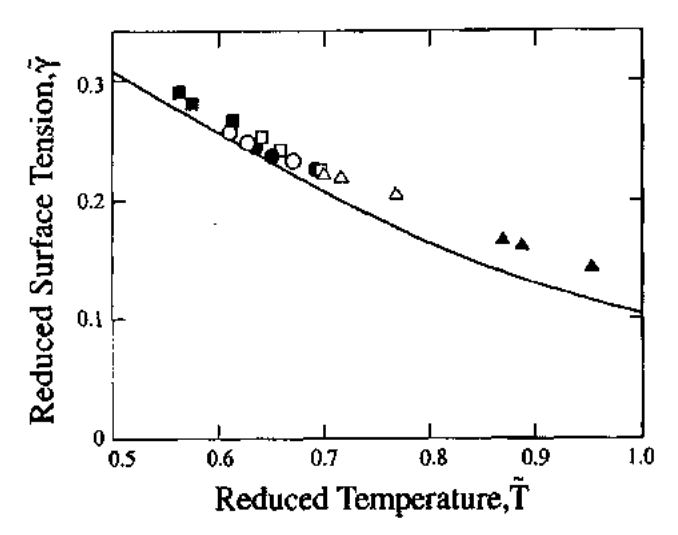


图 14-9 以约化温度 $\tilde{T}[=kT/(\Delta U)]$的函数表示的几种聚合物的约化表面张力 $\tilde{\gamma}[=\gamma b^2/(\Delta U)]$；由 Poser 和 Sanchez(1979)汇集的实验数据与从基于式(14-23)由 Silberberg(1988)建立的模型中得到的理论结果的比较。点是不同聚合物的实验数据，实线代表理论结果

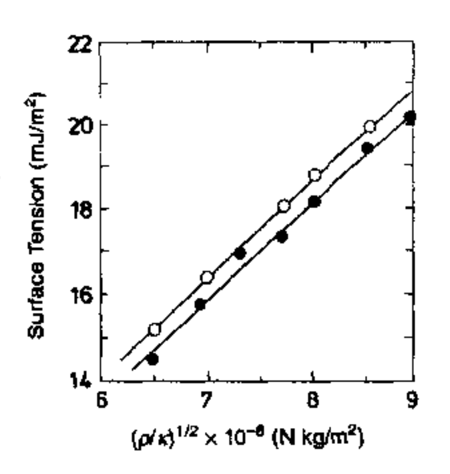


图 14-10 采用 Bhatia 等(1985)得到的分子量为 75 000(°)和 3900(●)的 PDMS 数据，对 Sanchez(1938b)提出的半经验性的关系[式(14-24)]的实验验证

• p. 679 •

Sanchez 进一步改进了一般的聚合物表面的梯度方法并且引出了一个表面张力 γ，本体密度 ρ 和等温压缩系数 κ 之间的普遍关系(Sanchez，1983b)

$$\gamma = A_0^{1/2}(\rho/\kappa)^{1/2} \qquad (14\text{-}24)$$

表面张力预测会随压缩系数平方根呈反比变化，恰如我们在本节前面根据定性的论证(Helfand 和 Wasserman，1982)所预期的那样。常数 A_0 与温度和分子量都没有关系，且其值对某一种类的材料是不变的。采用 Bhatia 等(1985)定出的不同分子量和温度下 PDMS 的表面张力作图，图 14-10 以实验数据显示了式(14-24)所表明的这种普遍性的行为。同其它有机液体一样，对大多数聚合物，常数 $A_0^{1/2}$ 仅在 $2\sim3\times10^{-4}(\text{erg cm}^2/\text{g})^{1/2}$间略有变化。方程(14-24)是估计聚合物表面张力的一个简单而准确的关系。

14.4 聚合物表面性质的检测技术

14.4.1 一般性原理

除了表面能之外，这些年用来研究聚合物表面性质的实验方法的理论基础迅速扩大了。显然，在表面区域的分子结构与性能和前面讨论的基础热力学之间存在一种紧密的关系。在多组分材料中已经认识到分子取向和表面富集对表面张力的影响(Wu，1982，1989；Bhatia 等，1985)。表面织构，或粗糙度是可以直接探测的聚合物表面的另外一个重要方

面。与本章的目标一致，本节将关注在那些适于研究聚合物外表面或者与其它材料间的界面的技术。对另外有意思的关于聚合物内包埋界面的专题，读者可参阅近来 Stamm 的综述(1992)。

聚合物表面表征的目标包括粗糙度、质量密度的测量和组成分布、表面区域分子构象的信息以及间接的关于机械性能和其它材料性能的信息。存在两个与聚合物表面相关的长度尺度，这使得实验上特别复杂。某些性质如质密度和粗糙度可能在重复单元的尺寸范围上变化；其它性质如链的构形和组成的变化可能在与看作一个整体的聚合物分子相关的长度尺度上变化。在很多情况下，需要采用几种不同的技术以探测整个表面区域。已有了几篇聚合物表面以及界面的很好的综述(见 Briggs，1987；Feast 和 Munro，1987；Koberstein，1987；Russell，1990，1991；Stamm，1992)。

• p. 680 •

表 14-3 总结了很多用来研究聚合物表面的表面敏感技术。首先列出的各种形式的显微镜可以便利地直接观察表面结构和组成的图像。另一方面，X 射线和中子反射获得了高分辨率的关于表面结构的傅里叶空间信息。各种表面敏感的光谱技术可以给出平均化学组成和组成分布的详细的信息。在某些情况下，需要特别注意有机聚合物的非导电性和辐照敏感性。另一方面，合成带有同位素和或化学标记的聚合物的可能性提供了很大的便利。很多技术的表面敏感性来源于入射探测线束的有限的穿透深度，或者所激发的信息携带粒子发射后具有很小的逸出深度。所有这些技术的进展将分辨率推进到埃的范围。然而，为了获得这样的分辨率，试样的质量变得极其重要，并且完全解释实验数据时常需要一些理论基础。

表 14-3　聚合物表面分析的技术

技术	简称	探测深度	分辨深度	横向分辨率	信息内容	评注
扫描电子显微镜	SEM	10nm	10nm	5nm	表面形貌直接成像	俄歇和 X 射线可给出化学组成
透射电子显微镜	TEM	∞	—	3nm	二维剖面图	需特殊的样品制备
扫描隧道显微镜	STM	—	0.1nm	0nm	分子成像及表面形貌	需导电支撑物
原子力显微镜	AFM	—	0.1nm	0.5nm	分子成像及表面形貌	—
X 射线反射	XR	∞	1nm		组成分布和粗糙度	解释需模型预测
中子反射	NR	∞	1nm	—	组成分布	解释需模型预测
椭圆对称术	ELLI/VASE	∞	1nm	-	膜厚、折光指数分布	有限的反差
X 射线电子能谱	XPS/ESCA	10nm	0.1nm	10μm	表面组成及其分布	辐照损伤和样品荷电是难题
高分辨电子能量损耗谱	HREELS	1mm	1nm	1μm	表面组成、振动光谱	辐照损伤和样品荷电是难题
静态二次离子质谱	SSIMS	1nm	–	1μm	表面组成	复杂的谱
动态二次离子质谱	DSIMS	∞	13nm	—	组成分布	刻蚀速度有组成依赖性
前散射反冲核谱	FRES	μm	80nm	--	组成分布	—
Rutherford 背散射谱	RBS	μm	30nm	--	标记物的组成分布	需要重元素
核反应分析	NRA	μm	13nm	—	氢和氘的组成分布	分辨率依赖于深度
红外衰减全反射光谱	IR-ATR	μm	--		与 ATR 晶体表面邻接的聚合物表面的振动光谱	—
红外掠角反射光谱	IR-GIR	mm	—	—	薄膜和吸附层的振动光谱	

14.4.2 成像方法

可以采用几种技术来产生聚合物表面的图像并且能够在分子水平上表征表面结构。最传统但不管怎样也是非常有力的成像技术是扫描电子显微镜(SEM)(Goldstein 等,1981;White 和 Thomas,1984;Sujata 和 Jennings,1991)。入射电子束的纳米聚焦为表面形貌成像提供了非常高的分辨率。此外,具有毫米范围的横向分辨率的表面化学分析可以通过俄歇电子(俄歇光谱)和 X 射线荧光(Goldstein 等,1981)能量分析来获得。在较高的加速电压时,必须小心避免样品损伤,并且常在样品表面涂覆少量重元素(如铂)以提高分辨率。可以在高压(20Torr)[1]下成像的环境扫描电子显微镜提供了直接研究环境条件改变对聚合物表面结构影响的令人兴奋的可能性(Sujata 和 Jennings,1991)。透射电子显微镜(TEM)也被用来研究高分子薄膜和表面(Sujata 和 Jennings,1991;Hasegawa 和 Hashimoto,1985a,b;Henkee 等,1988;Ishizu 和 Fukuyama,1989)。在制备 TEM 样品时,化学染色和超薄切片都需要。这种技术可以提供纳米分辨率的二维组成分布的图像(Russell,1991)。

· p.681 ·

环境条件下的原子水平分辨率可以使用扫描隧道显微镜(STM)来获得(Rabe,1989;McMaster 等,1991;Rabe 和 Buchholz,1991)。按照这个方法,一个导电性的点状探针以一个恒定的隧道电流栅状扫描经过表面(典型地)给出表面形貌的正面二维图像。导电性的要求限制了对导电性支撑物如石墨或金上面的绝缘性分子或薄的单层膜的实验研究。原子力显微镜(AFM)可以通过测量微细针尖与表面间的力来对非导电性的聚合物表面成像(Hansma 等,1988;Meyer 等,1990;Wittman 等,1991;Collin 等,1992)。目前还不能完全比得上 STM 的分辨率;但其对绝缘性表面的成像能力使得它成为研究聚合物表面形貌和表面物理性质测量的极宝贵的工具。

· p.682 ·

一项辅助性的成像技术是相测量干涉显微镜(PMIM)(Biegn 和 Smythe,1988;White 等,1990;Smith 等,1991;Stamm,1992)。这里,由从试样表面和压电驱动的参考表面反射出来的激光束形成的干涉图像用一面积检测器监测,干涉图像可以进一步与厚度或与试样的形貌联系起来。虽然 PMIM 的横向分辨率是微米或更高的数量级,但可以获得具有 0.6nm 纵向分辨率的等高图。

14.4.3 反射方法

在聚合物表面结构的研究中两种可以提高良好的深度分辨率的相关的反射方法是 X 射线反射(XR)和中子反射(NR)(Heavens,1976;Born 和 Wolf,1980;Lekner,1987;Russell,1990,1991)。两种方法都是作为波矢 $\boldsymbol{q}=(2\pi/\lambda)\sin\theta$($\lambda$ 和 θ 分别是波长和入射角)的函数,测量以掠射角入射聚合物表面的光束的散射强度。对于 XR,通过测量作为入射角 θ 的函数的强度来扫描 $\boldsymbol{q}$,而在 NR 中,依赖于中子源。λ 和 θ 可能都变化(Russell,1990,1991)。NR 的反差由组成核的散射长度密度来提供的(Felcher 等,1987)。氘与质子相比是

---

1) 1 Torr=133.322Pa,下同。——译者注

一种显著的更有效的中子的散射物质，它使得 NR 成为测定一种组分已被选择性地氘代了的多组分体系的敏感技术。另一方面，XR 对于电子密度的差别敏感，适合于研究组分间电子结构存在差别的多组分体系(Bilderback，1981)。对中子，反射度可测量到低至 10^{-6}，对 X 射线为 10^{-10}(Russell，1990)。XR 和 NR，特别是前者可以精确测量表面粗糙度(Braslaw 等，1985；Foster 等，1990)。两种技术中横向的检测面积都大，但对于理想光滑表面随 q^{-4} 降低的理想 Fresnel 反射度曲线受表面粗糙度影响呈指数衰减(Russell，1990；Stamm，1992)。对于 XR 和 NR，联系测量得到的强度分布与试样内组成梯度的方程是非常相似的，并且是高度非线性的。其结果是，测量得到的强度或反射度分布不能直接反过来得到唯一的组成分布。而需把实验的反射度分布与基于假定结构计算得到的分布进行比较。反复比较得出最符合的分布，但不能证明这种分布的唯一性。

• p. 683 •

椭圆对称术(ELLI)是一种研究薄膜和聚合物表面行为的光反射技术。在所有椭圆对称的测量中，变化的是偏振光经过所研究的试样后，反射或透过的光的偏振状态(Azzam 和 Bashara，1977；Debe，1987)。偏振光的使用将 ELLI 与 XR 和 NR 区别开来，并且使得 ELLI 虽然采用的是长波长的光却具有高的深度分辨率。偏振状态由振幅比，$\tan\Psi$ 和电场的两个笛卡尔分量的相差 Δ 的测量来表征。这样，在固定的角度和波长时，获得了两种表征试样的信息。通常是平均厚度和设定厚度薄膜的折光指数。随着变角谱椭圆对称术(VASE)的发展(Kim 等，1989；Arwin 和 Aspnes，1986)，有了获取更详细的信息的能力。多个角度下的 VASE 产生了更多的关于样品的独立的数据，因而在检测多层薄膜区域是特别有用的。和 XR 与 NR 一样，通常不可能将所测试的分布直接反过来得到光学常数的空间变化，而需要模型分析来解释数据。

14.4.4 光谱学方法

• p. 684 •

对于聚合物表面最有用的光谱学方法是电子或合适的振动光谱。电子光谱技术都需要高真空，因而所检测的表面结构必须能够经受这种状态。可以用来测量聚合物表面组成及其分布的常规高真空表面分析技术是 X 射线光子发射谱(XPS)，通常被称作光电子能谱法(ESCA)(Clark 等，1973；Clark 等，1974)。在 XPS 中，聚合物表面受来源于阴极或同步源的 X 射线辐照。在一输出接收角(θ)收集 X 射线在试样内引发的光电子(光电效应)并分析其能量。因为这些内层电子的动能与结合能直接相关，对发射电子的能量分析形成了半定量的聚合物表面原子组成谱。XPS 不能检测极其轻的元素即 H 和 He 的存在。XPS 是一种表面敏感技术，因为聚合物基体中光电子的平均自由程(非弹性碰撞的)λ 通常小于 5nm。因而，即使在垂直入射($\theta=90°$)时，最大的测试深度通常不大于 100Å (Fadley 等，1974)。进而，从距表面深度为 z 处发射出的光电子所需的逸出深度随 $1/\sin\theta$ 衰减，这里 θ 是接收角度，这样角度分辨 XPS 具有测定深度分布的能力。对于一特定核的某一内电子层，所测试到的强度 $I^*(\theta)$ 通过下式与试样内的浓度分布联系起来：

$$I^*(\theta)=\frac{1}{\sin\theta}\int_0^{\infty}n(z)\exp\left[\frac{-z}{\lambda\sin\theta}\right]dz \tag{14-25}$$

[强度 $I^*(q)$ 被 90°时的值所归一化]。积分前置因子 $1/\sin\theta$ 代表随接收角的降低接收面积

的增加。并且当整个样品都被选择测试时，它则不应当被包括在式内(Fadley 等，1974)。虽然在使用上述方程时面临着与 NR 和 XR 相似的反转问题，但 XPS 能够研究结合能在 XPS 谱中可分辨的物质的组成梯度。不过，这需要对平均自由程 λ 的了解。文献中报道了不同电子动能和宿体材料的 λ 值(Clark 和 Thomas，1977；Bain 和 Whitesides，1989；Parsonage 等，1991)。小斑点选样检测技术也已用在研究表面组成的横向变化，具有约 10μm 的分辨率(Kelley，1991)。XPS 有一些不便之处，包括缺乏探测样品内几十埃范围之外的能力。另外，角度分辨 XPS 测试需要相对长的测试时间，而某些聚合物会受到辐照损伤。绝缘性聚合物样品的荷电也会引起谱峰的移动和加宽。荷电可以部分地通过使用静电性的读数浸没电子枪和内标来补偿。

另一种表面分析的高真空技术是高分辨电子能量损耗谱(HREELS)(Wandass 和 Gardella，1985；Gardella Pireaux，1990；Pieaux 等，1986，1988)。除了类似于 XPS 的信息之外，HREELS 还可探测表面振动谱。在这种情况中，对一束低能电子与表面相互作用之后的能量损耗进行分析。因而依赖于电子的能量，这种技术既可以探测振动转变也可以探测电子转变。与 XPS 相比，对于组成信息，其定量性较差，虽然它允许检测轻的元素。拉曼和 IR 活化信号都可以在振动光谱中检测到，这种技术选样深度约 1nm，是非常表面敏感的(Wandass 和 Gardella，1985；Gardella 和 Pireaux，1990)。然而对于聚合物样品来说，荷电和辐照损伤都是难题。

另一种已经在与金属接触的聚合物表面中应用的，高度专门化方式的振动光谱是非弹性电子隧道光谱(IETS)。在此法中，一种聚合物薄膜被引入固体/聚合物/铅连接中并且测试隧道电流。隧道通过连接处的非弹性效应可以与聚合物的振动光谱联系起来。Colletti 等(1987)采用这种方法确定与氧化铝接触的丙烯酸酯类聚合物的反应性和链段的取向。还有很多其它的研究薄膜和薄膜的光谱技术，可以在合适的条件下直接应用在聚合物上(见，如，Debe，1987)。各种表面和薄膜特殊的振动光谱技术如红外衰减全反射光谱(IR-ATR)和红外掠角反射光谱(IR-GIR)都包括在内。IR-ATR 测试与高折光指数材料如硅、锗或硒化锌等紧密接触的聚合物样品的薄的表面区域内的振动光谱(Ulman，1991；Harrick，1967；Harrick 和 du Pre，1966；Haller 和 Rice，1970)。这种技术选样深度与光的波长相当(>0.5μm)，不是特别的表面敏感。它确实提供了一种对近表面(玻璃-界面)区域的总体组成的测量，并且选样深度可以通过偶合材料的折光指数变化而稍许改变。IR-GIR 通过支撑物的外反射测量薄膜的振动光谱(Ishitanti 等，1982)。这种技术并非专门针对表面的，但对非常薄的膜和单层膜它可提供邻近表面转变偶极的取向信息(Ulman，1991)。

· p. 685 ·

14.4.5 离子束方法

离子束方法需要离子加速装置，且通常在高真空下操作(如用电子谱法)，对样品可能有损伤。另一方面，它们有多种能力，可以探究聚合物表面的多个方面。

一种重要的用于聚合物表面横向分析和深度分布测定的离子束技术是二次离子质谱(SIMS)(Stamm，1992；Coulon 等，1989)。在静态 SIMS (SSIMS)中一次离子束(例如 Ar，Cs，Ga，Xe 等)被聚焦在表面上，在那里特定地反应产生二次离子碎片，用质谱仪进行分析。聚合物的 SSIMS 谱可能非常复杂，通过与已知材料谱图的比较可得到化学鉴定。

SSIMS的选择深度约1nm，可以非常表面敏感。此外，其聚焦一次离子束的能力使得可以进行横向分辨率为1mm的二维化学组分研究(Kelly,1991)。动态SIMS(DSIMS)的基础是通过一次离子束(如3keVO^{2+})栅状扫描经过样品表面进行刻蚀并且用质谱进行连续的监测，SIMS实验对于质子与氘的质量差别非常敏感，选择性地氘代某个组分就可以对那种物质进行深度分布测定(Coulon等，1989；Russell等，1989)。DSIMS优于角度分辨XPS的地方在于其在聚合物样品内相当大的深度上监测组成分布的能力(虽然是通过破坏技术)。但是，与XPS相比，DSIMS的深度分辨率非常低，最低分辨率近似为125Å。这种低的分辨率部分地是因为需要校正作为组成函数的刻蚀速率。此外，获得稳定的刻蚀过程的问题要求专门制备聚合物表面(Coulon等，1989)。

· p. 686 ·

较少破坏性的离子探测技术包括前散射反冲核谱(FRES)，Rutherford背散射(RBS)和核反应分析(NRA)。这些技术起初是在半导体中建立起来的但已成功地移植到聚合物应用上来。FRES和RBS的入射束都由加速到几个MeV的氦离子组成。(为了减少损伤常用^{4}He)FRES测量向前射出的质子^{1}H和氘原子^{2}H的能量谱(Mills，1984；Green和Doyle，1990)。在固定的加速电压和接收角，所射出粒子的能量与其质量和在样品内产生的深度相关。其区分质子和氘原子的质量差别的能力使得可以被用来研究一个组分已被氘代了的体系的组成分布(Mils，1984，1986；Green等，1986；Green和Doyle，1990；Sokolov等，1989；Kausch和Tirrell，1989)。深度分辨率近似地为80nm。并且受与深度能量相关的非弹性散射过程和用来排除次要^{4}He粒子的阻隔薄片所限制(Stamm，1992)。近来在使用时间飞行技术和取消阻隔薄片方面的进展极大地提高了分辨率(Sokolov等，1989)。在RBS的情况下，对从样品内一重元素标记物背散射出来的^{4}He离子分析获得组成分布信息(Green和Doyle，1990；Green等，1985)。RBS的深度分辨率约30nm并且通过移动位于聚合物-聚合物界面上的金标记物，已用来研究高分子的相互扩散(Green等，1985)。一种分辨率高于FRES和RBS的新方法是核反应分析(NRA)(Lanford，1978；Payne等，1989；Chaturvedi等，1989；Steiner等，1990)。与FRES相似，NRA具有检测部分氘代了的聚合物样品的组成分布的能力。依赖于入射束，^{1}H和^{2}H都可进行深度分布测定，例如通过使用0.7MeV的^{3}He束，由入射束与氘反应而产生的质子和^{4}He可以进行能量分析从而给出一^{2}H的深度分布。决定于选择深度，^{3}He-NRA的分辨率在14和30nm间变化(Stamm，1992)。另外一种方法，氢深度分布可以通过使用^{15}N束来获得。在这种情况下，入射粒子^{15}N与质子在6.4MeV的共振能下发生反应产生一4.4MeV的γ射线。通过对与^{15}N的贯穿深度(通过加速电压来控制)有函数关系的γ射线进行检测就可获得氢的深度分布测定。这种情况下的分辨率依赖于选择深度，可以在4到12nm间变化(Stamm，1992)。

14.5 涉及到聚合物表面的材料科学问题

14.5.1 概述

涉及到聚合物表面性质的具有材料科学意义的四个主要领域可以描绘为：(1)表面化学，包括改性与功能化；(2)表面组成，如在多组分材料中一种物质可以富集在表面上；(3)

表面结构和组织以及；(4)近表面高分子链的动力学。如同 14.1 节所解释的，这里不讨论表面化学的任何细节问题，因为那是一个大的课题并且已有了其它优秀的信息源汇(见 Ward 和 McCarthy，1987)。我们讨论其它三个领域内的问题并且展示用来进行研究的方法、分析当前关于聚合物表面的研究现状。

14.5.2 表面组成

多组分聚合物包括共混物、共聚物和含添加剂的聚合物，是工程实践中的一般情况。确实，在很多情况下它们提供了修饰表面性质的物理化学(与反应性化学相反)方法。为了控制本体性能同时赋予特定的表面效应，多种组分常同时存在于一种材料中。所使用的组分间具有一宽的相容性范围，从完全互容到基本上不容。如果可以降低体系的能量，多组分混合物的一种组分将会分离至材料的表面上，并且在大多数情况下这意味着这种有较低表面能的组分会富集在表面区域。表面富集区域的深度的特征尺寸将会和发生分离的大分子的尺寸(几百埃)在同一数量级，而不是像在纯聚合物的表面区域内发现的那样，其深度仅只有几个链段(或几个埃)。

• p. 687 •

在相容性体系中，这种分离至表面的效应首先较早地在混合物和共聚物的表面张力测定中观察到(Rastogi 和 St. Pierre，1969)。组成变化时，聚环氧乙烯(PEO)和聚环氧丙烯(PPO)的无规共聚物的表面张力显示了线性混合规则，而在其共混物和嵌段共聚物中测定到的 γ 是非线性规则，这种差别被归结于在无规共聚物中，低表面能的链段(即 PPO)缺乏有效地分离至表面的能力，而在嵌段共聚物和共混物中是可能的。Bhatia 等(1988)在聚苯乙烯(PS)与聚乙烯基甲基醚(PVME)的共混物中观察到相似的表面张力减少现象，暗示 PVME 分离至表面上。常以这种方式使用有机硅聚合物如聚二甲基硅氧烷(PDMS)以降低材料的表面能。依据 XPS 能检测特征性元素和功能基团(Briggs)存在的化学专一性，经常使用 XPS(见 Thomas 和 O'Malley，1981；Schmitt 等，1986，1989；Clark 等，1989)来检测表面分离的出现(相似地，XPS 被用来研究表面污染和分析有目的的表面改性)。XPS 很早就被用到检测含有 PEO 的多组分材料的表面富集(Thomas 和 O'Malley，1981)，并且在很多应用中已成为一种评估表面组成的标准工具，例如，在设想的生物相容性材料如聚氨酯(Gardella，1989)研究中。Bhatia 等(1988)首先将表面张力降低与 XPS 提供的分离的直接证据关联起来。

近来努力的目标是对表面富集做比 XPS 所能提供的更加定量性的测量，以及确定近表面区域的组成分布。FRES、DS 和 NR 都使用过了。所有这些技术都可以检测同位素置换并且已被用于研究氢代和氘代的聚苯乙烯(分别是 PS 和 d-PS)。相对于 C—H 键，C—D 键的稍低的极化率赋予了 d-PS 稍微低的表面能，虽然在高分子量时(Bates 等，1985)PS 和 d-PS 在所关心的温度下可以任何比例相容。对这个体系使用 FRES 进行研究的第一个表面富集实验(Jones 等，1989；Sokolov 等，1989)定量地确定了累积的表面余量(将采用本体平均组成作为基线得出的表面分布中 d-PS 的累积量表示为相同量的纯 d-PS 的厚度 z^*)。对于分子量在 10^6 数量级的大分子，在 184℃平衡几天后，观察到了数十埃的表面余量，并且可以推出 d-PS 的表面-体积分数超出其本体值约 3 倍。限于 FRES 的深度分辨率(～500 Å)，采用这种方法不能完全确定从表面经大约相同长度的距离衰减至本体内的组

成分布。Jones 等(1990a)应用了空间分辨率更高的SIMS和NR方法。图14-11显示了含有15%的d-PS组分的PS共混物的反射度数据，是以特意强调临界角(最高点)附近拟合质量的方式作图的。如插图中所看到的，通过对从平均场理论预测得出的分布稍微调节，这种拟合可以符合得很好(Schmidt 和 Binder，1985)。

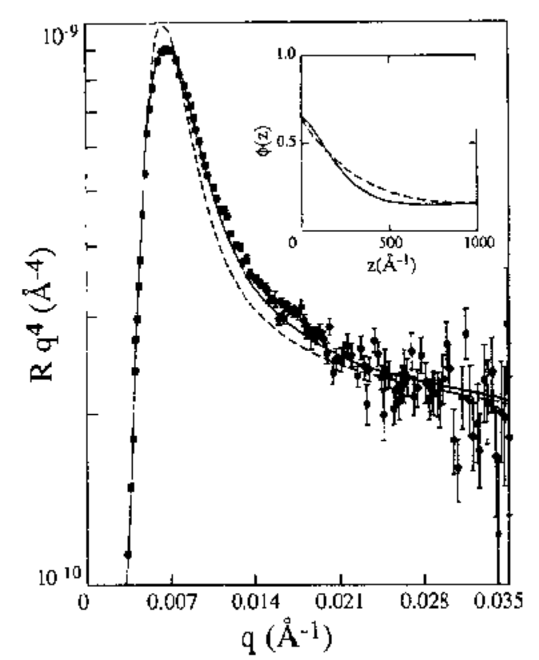


图14-11　从d-PS-PS(5%d-PS)共混物中获得的反射度数据，以反射度乘以中子波矢的四次方作图，并表示为波矢 q 的函数(Jones 等，1990a)；虚线代表通过使用 Schmidt 和 Binder 的平均场理论获得的最好的拟合，实线是根据经验调节的拟合，约束是有同样的表面和本体组成，表明可以对平均场理论来作某些改进。组成分布的真实-空间形式表示在插图中

· p. 688 ·

图14-11的数据是关于两种分子量相对高并且近似相等的聚合物的。近来的几项研究检测了分子量相等对表面富集问题的影响(见 Composto 等，1989、1990；Hariharan 等，1991)。在这项工作中很清楚地看到，较低分子量的聚合物富集于近表面的组成中，其余所有的情况是相同的。这样，对于两种具有不同表面亲和性和不同分子量的聚合物，这两种表面富集倾向可能是对立的，从而提供了两种影响相互间平衡的机会。

Shull 等(1990)利用FRES确定了一混合了PS的d-PS-聚乙烯基吡啶(PVP)嵌段共聚物的表面和界面余量，包括PS的表面和其与均聚-PVP的界面。在这种情况中，表面富集现象在几个方面被发生分离的物质是嵌段共聚物这个事实所影响，如同在均聚物中的情况一样，d-PS倾向于分离至PS混合物的表面上。然而如果d-PS直接到表面上，它们会将不相容的PVP暴露于PS本体中。这样推测，会发生并为显微观察证据所支持的，是形成了d-PS-PVP胶束，它们被特别优先地吸引至表面上。如果嵌段共聚物与PS是相容的，例如就像在d-PS与PS的嵌段共聚物的情况下，表面分离将仍然不同于均聚物的共混物的表面富集过程。每一个分离至表面的d-PS嵌段拖带着一个拴系的PS嵌段。净的效果是在表面上形成了一个PS刷子(Halperin 等，1992)；当模拟表面层的聚集时这种刷子的力能学应当被考虑进去。

理论上，这种表面富集现象与"润湿转变"相关，有关"润湿转变"，对于简单流体和两组分合金有大量的工作。"润湿转变"这个词指的是具有一相容性范围的两组分混合物处于一种两相共存状态，并且具有表面优选某一种组分的情形。在这种情况下，表面可能被微观的或宏观的某一相层所覆盖，而本体是另一相，从微观到宏观层厚的转变的现象叫做润湿转变，并且被认为当足够接近临界点时会普遍地发生。

· p. 689 ·

对于高分子混合物，已经有了几种不同形式的平均场理论(Nakanishi 和 Pincus，1983；Schmidt 和 Binder，1985；Carmesin 和 Noolandi，1989；Harharan 等，1991)。前两种是

唯象的，而后两种是基于自治平均场(SCMF)理论的，它们可以更精确地说明高分子的形态。用 Schmidt 和 Binder(1985)的理论合理地解释了图 14-11 的数据，近来 Wang 和 Binder(1991)的聚合物混合物中润湿转变的模拟与 Carmesin 和 Noolandi(1989)的理论符合得相当好。

源于对表面层长时间达到平衡态的退火，图 14-11 的数据表示的是一单调性的组成分布。近来 Jones 等(1990b)说明，对于一均一的混合物，骤冷到旋节线以下的两相共存区域出现了一种振荡性的组成分布依赖于时间的序列，在这种情况下，表面富集现象使得旋节分解相分离过程趋向于在一垂直于表面的方向上发生。通过这些手段来控制表面性能的实际意义和可能性还有待开发。

14.5.3 表面序态

聚合物表面的组织状态可以是聚合物材料很多性质的决定因素，不但影响那些直接地表面敏感的性质如粘结或摩擦性质，还影响那些依赖于通过表面输送和应力传播的性质。

对于半晶聚合物表面取向是一个非常重要的问题，并且因为这些材料的性质常常强烈地依赖于结晶度，可以预料表面的局部结晶度对表面性质影响会相当显著。在很多情况下表面的结晶度不同于本体。半晶聚合物的表面常含有高比例的非晶组分(Wu，1982)，并且非晶材料的较低的表面张力促进这种组分迁移到表面上。通过采用促进表面不同程度成核的基板(Schonhorn，1968a，b；Gray，1974)，可以有目的地改变表面结晶度。据式(14-15)可以理解，表面结晶度的增加使表面能增大。例如，表面取向可以在材料中产生脆或弱的边界层。

• p. 690 •

表面结晶或有序度的确定是困难的(AlsNielsen，1987；Jark 等，1989)。Factor 等(1991)研究了芳香聚酰亚胺，poly(pyromellitic dianhydride oxydianilane)(PDMA-ODA)这种在夹层绝缘和集成微电子上有重要工艺价值的材料的表面序态。PDMA-ODA 在本体并不结晶，虽然报道过(Takahashi 等，1984)局部的准晶或液晶有序。采用 X 射线反射(Factor 等，1991)确定，从旋转浇铸的预聚物热固化得到经椭圆偏振术定出的厚度为 2600Å 的膜，具有 8±2Å 的 rms 表面粗糙度。采用同步 X 射线光源测量了栅入射 X 射线衍射。按照这种方法，光子以小于全反射临界角的角度入射到样品的表面。一种损耗波穿入样品并被膜近表面的结构元素所衍射。围绕临界值变化其角度可以改变穿透深度，这样可探测随深度变化的序态。在 PDMA-ODA 材料近表面，发现存在强的反射，与链间堆砌距离对应，这在本体中没有观察到，这些作者推断这种聚合物虽然在本体中缺乏结晶性，但表面是高度结晶的。

相似地，用 X 射线反射发现形成近晶-A 相层的侧链液晶聚合物具有组织得平行于表面的层次(Stamm，1992)。STM 说明 PEO 和其它聚合物在薄层或固体中取螺旋结构(Yang 等，1990)。这种表面序态已部分地通过统计力学原理包括链段-表面相互作用来得到解释(Chan 等，1991)。

表面取向也可以发生在其它微结构，甚至缺乏结晶性的聚合物中。Henkee 等(1988)通过 TEM 观察到，具有不同微相分离相对称性(层状、圆柱状、球状)的嵌段共聚物薄膜

样品以一种特殊的方式排列起来，反映了对薄膜约束的适应性。如在前面由 Hasegawa 和 Hashimoto(1985a,b)，Henkee 等(1988)所做的工作中发现的，在膜的最薄的区域，由于较低表面能的嵌段共聚物组分倾向于占据表面的需要，本体微区对称性的形成受到抑制。

Russell 及其合作者(Green 等，1989；Coulon 等，1989，1990；Anastasiadis 等，1989，1990；Russell 等，1990)，在一系列先行研究工作中，采用中子反射研究了硅基板上聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-PMMA)双嵌段共聚物薄膜的微结构。由于两种嵌段间相对大的排斥性相互作用($\chi\approx0.04$，25℃时)，在较高分子量时，这是一强分离体系。在材料的玻璃化温度(≈100℃)之上或附近退火之后，实验显示在 25℃时，在一个宏观的横向距离上，有序层平行于自由表面取向。对于对称嵌段的聚合度 N 为四种不同值的聚合物，发现测得的层间距与嵌段试样的本体的值相当。都大于或等于根据严格适用于强分离限定($\chi N\gg10$)(Helfand，1975)的理论计算得到的值。Menelle 等(1992)从反射度中得出，对于本体有序-无序转变(即较低分子量，χN 接近于 10)附近的条件，不是无序化，而是建立了低损耗的振荡性组成分布，而在本体嵌段共聚物中原本是完全无序化的。在这个体系中，PMMA 对硅基板有一种强的吸附亲和性，而 PS 倾向于占据与空气间的表面。如 Henkee 等(1988)一样，对于特别薄的膜，Menelle 等(1992)发现嵌段共聚物的有序性被破坏了，这种情况可能是因为满足两种链段的相反的表面亲和性的困难引起的，而在膜内仍然维持有序性。

• p. 691 •

Foster(1992)详述了对硅上面的薄膜内对称性的聚烯烃二嵌段共聚物的观察。这项研究中的材料是聚乙烯丙烯-聚乙基乙烯(PEP-PEE)二嵌段共聚物。由于是相似的碳氢化合物，它们比 PS-PMMA 相分离更弱，并且不对任一表面显示强的亲和性，PEE 既倾向于空气表面也倾向于与硅的表面。图14-12表示了对于$N=975$，在本体中有序-无序转

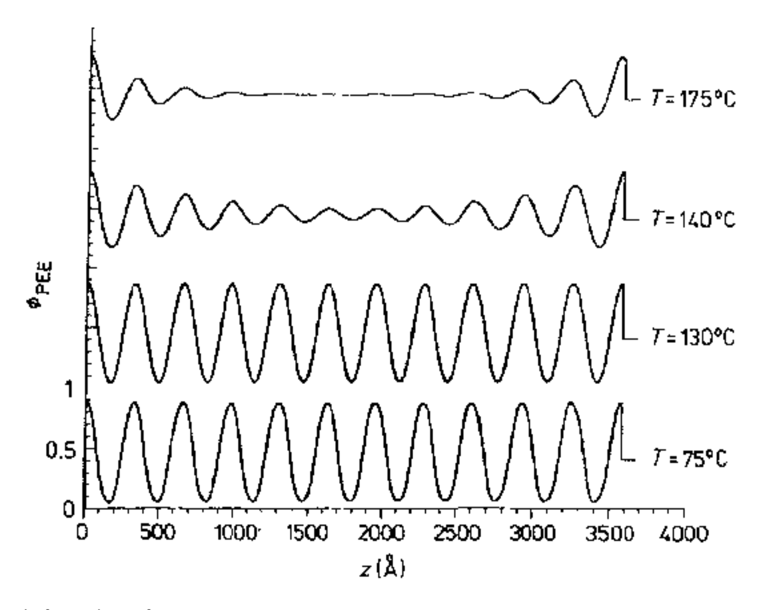


图 14-12　几个温度下穿过一 PEP-PEE 嵌段共聚物薄膜(≈3600 Å)的组成分布，跨过了有序-无序转变(≈125℃)(自 Foster 等，1992)。膜内的有序性明显地保持到本体无序化温度以上。140℃下得到数据近似地相当于式(14-26)所提示的衰减性振荡(Fredrickson，1988)

变温度为125℃的聚合物薄膜，横穿过膜的组成分布。明显地，在此温度以上薄膜很好地维持了可辨别的结构。在较高温度下如Menelle等，(1992)所提示的，是进入了衰减的振荡性分布的状态。

对于有序-无序转变附近(Leibler，1980)的对称二嵌段共聚物，Fredrickson建立了一种理论。这种理论预测了振荡性和指数性衰减的组成分布，低表面能的序列在表面附近有一最大浓度(Fredrickson，1988)。所预测的这种分布已通过对处于无序状态的PS-PMMA二嵌段共聚物薄膜的中子反射实验得到证明(Anastasiadis等，1989)。这些实验揭示共聚物膜的自由表面富集了PS。与Fredrickson的预测一致，PS的组成按下式变化：

$$\phi(z) = \phi_c \exp\left(\frac{-z}{\xi}\right)\cos\left(\frac{2\pi z}{L}\right) + \bar{\phi} \qquad (14\text{-}26)$$

式中ξ是关联长度，L是周期，ϕ_c是组成的表面余量，$\bar{\phi}$是本体中的平均组成，z是与表面的距离。对于接近对称性的PS-PMMA二嵌段共聚物，实验得到的值$L=150$Å和$\xi=95$Å与理论对这些量的预测符合得很好(Anastasiadis等，1990)。一种相似的PMMA组分富集也在与硅基板的界面上观察到了。采用较低分辨XPS测定到了对称性PS-PMMA二嵌段共聚物的PS序列在自由表面的富集(Green等，1989)进一步支持了上述结果。PS嵌段的表面余量随共聚物分子量的增加而增加。

• p. 692 •

另一项涉及到对称性的(层状)嵌段共聚物的表面序态的重要现象是观察到薄膜中"岛"的出现(Ausserre等，1990；Collin等，1992)。这些岛的出现是因为薄膜一般可制成(如通过旋转涂膜)任意厚度，然而它们的内部微结构表明它们以量子化的层数跨越这个厚度(这个量子数决定于是否相同或不同的嵌段润湿薄膜的两个表面)。如果总的膜厚不等于量子数乘以单层尺寸的积，那么材料的亏空或余额将在膜的表面上以孔洞或岛的形式出现。这种补缀的存在以及它们随时间变化的细节已用PMIM和AFM方法研究(Ausserre等，1990；Collin等，1992)。

14.5.4 固体上的薄膜：润湿、铺展、相互作用和动力学

高分子材料表面区域的动力学很少研究，除了对于两种聚合物间相互扩散的情况(Stamm和Majkrzak，1987；Russell等，1989)外，而对这个问题可以在别处看到全面的综述(Kausch和Tirrell，1989；Russell，1991；Stamm，1992)。在聚合物表面动力学领域的另一方面，即涉及到聚合物薄膜在其它固体表面上铺展和润湿过程的信息正在开始涌现。对于用作润滑剂、涂料和胶粘剂的本体聚合物熔体，那些过程都是重要的。

近来通过力的测量研究了限制于云母片间的聚合物熔体膜(Horn和Israelachvili，1988；Montfort和Hadziioannou，1988；Van Alsten和Granick，1990)。在这些研究中主要的相同的观察是当膜被朝高分子的分子尺寸方向压缩时测量强的排斥力。在这些研究者中间一致的意见是这些长程排斥力是非平衡效应的表现，也就是说与表面接触的受限高分子材料弛豫得很慢。

• p. 693 •

在理论方面，已有提出(Kremer，1986)，并且计算机模拟也支持(Bitsanis和Hadziioannou，1990；Chakraborty等，1991；Chakraborty和Adriani，1992)，起源于大分子与固体

间强的吸附性相互作用(Chakraborty 等,1990;Konstafinidis 等,1992),与固体接触的聚合物可以显示慢的类似于玻璃的松驰。Silberzan 和 Leger(1992)运用观察分子尺度上的薄膜在表面上的铺展速率和染料标记的分子光漂白图案形成(Kausch 和 Tirrell,1989)两种方法确定了与云母接触的 PDMS 的扩散系数。他们发现 PDMS 样品(分子量近似为 5×10^4)在表面上的扩散系数比在同样分子的本体熔体中发现的小约 30 倍。而且他们发现在硅上涂布时该聚合物的小滴并不是半球状类似于帽子的形状,而是围绕它的周边呈现一个平台区[称为"凸起部位"或"梯台"(Brocherd 和 de Gennes,1984;Bruinsma,1990)]。(对几种不同分子量的研究发现)该梯台的厚度约等于大分子的回转半径。梯台的发生是因为聚合物与壁的相互吸引作用,使单分子薄膜呈现粘度大大增加。在与壁有强相互作用的本体聚合物的薄层中,对其缠结状况了解得很少,但缠结似乎是决定薄膜粘度的一个很重要的因素。Silberzan 和 Léger(1992)的观察表明缠结是个重要问题,这一平台的边缘半径弥散地扩散[$\gamma(t)\propto t^{1/2}$],而且对于不同的分子量表观扩散系数随分子量的负二次方变化,如同在聚合物熔体扩散中所看到的那样(Kausch 和 Tirrell,1989)。最近用 PMIM 试验对反湿润过程也进行了观察(Reiter,1992;Foster 等,1992)。此过程中为非平衡处理条件如旋转涂膜所捕集在表面上的均匀的聚合物薄膜自发地破裂、形成孔洞并且去润湿(Reiter,1992;Foster 等,1992)。

14.6 结论和未来方向的评论

聚合物薄膜和界面是大分子在构象和相互作用上受到不同于本体中的约束的区域。在过去的十年中,有关聚合物表面影响高分子材料结构和有序性的问题已建立了大量的实验数据和理论理解。表面倾向于被聚合物材料中能最好地适合这些约束和相互作用的组分所占据。链端在近表面趋向于增强,而接近表面的高分子的构象趋向是大分子及其链段的取向平行于表面,这主要是为本体聚合物的不可压缩性所驱动。

在多组分聚合物中,总的说来表面倾向于富集降低材料表面能的组分。虽然在粘性材料中平衡态的保证总是一个问题,但聚合物流体的表面能已被广泛地测定过,并且可以利用平方-梯度形式的 Cahn-Hilliard 理论来进行相当准确的模拟。现有的测定聚合物固体表面能的技术都是间接的并且需要进一步发展。

由于某些组分对表面的趋向性而出现的分离倾向可能引发表面有序化过程,影响结晶性和微相分离,进而影响聚合物表面的物理性质。反之,近二维薄膜的约束可以破坏有序结构的组织。有关聚合物表面的动力学仅对相互扩散、润湿和铺展过程的情况进行过广泛地研究。计算机模拟在能够阐述聚合物表面的详细结构特征方面进行了实验,并且可以预期在探讨聚合物表面动力学方面会有相似的价值。

• p. 691 •

过去的十年中在聚合物表面上取得的重大进展主要来源于具有新的和专一性的表面敏感性仪器方法的进步。在技术上需要进一步的新发展,以解决聚合物表面科学中的问题。特别缺乏的是评估聚合物表面物理性质的表面敏感方法。这些需要包括研究表面能、表面缺陷、粘结、硬度、摩擦和渗透性以及其它问题的定量和理论上可以理解的方法。此外存在着将大量的关于表面分子结构的新信息和表面性质联系起来的可能性。

14.7 参考文献

Allen, F. G., Gobeli, G.W. (1962), *Phys. Rev. 127*, 150.

Als-Nielsen, J. (1987), in: *Structure and Dynamics of Surface II. Phenomena, Models and Methods*: Schommers, W., von Blanckenhagen, P. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 181–222.

Anastasiadis, S. H., Gangarz, I., Koberstein, J. T. (1988), *Macromolecules 21*, 2980.

Anastasiadis, S. H., Russell, T. P., Satija, S. K., Majkrzak, C. F. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1852.

Anastasiadis, S. H., Russell, T. P., Satija, S. K., Majkrzak, C. F. (1990), *J. Chem. Phys. 92*, 5677.

Arwin, H., Aspnes, D. E. (1986), *Thin Solid Films 138*, 195.

Ausserré, D., Chatenay, D., Coulon, G., Collin, B. (1990), *J. de Phys. 51*, 2571.

Azzam, R. M. A., Bashara, N. M. (1977), *Ellipsometry and Polarized Light*. Amsterdam: North-Holland.

Bain, C. D., Whitesides, G. M. (1989), *J. Phys. Chem. 93*, 1670.

Bashforth, S., Adams, J. C. (1892), *An Attempt to Test the Theory of Capillary Action*. London: Cambridge University Press.

Bates, F. S., Wignall, G. D., Koehler, W. C. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 2425.

Bergbreiter, D. E., Chen, Z., Hu, H. (1984), *Macromolecules 17*, 2111.

Bhatia, Q. S., Chen, J. K., Koberstein, J. T., Sohn, J. E., Emerson, J. A. (1985), *J. Colloid Interface Sci. 106*, 353.

Bhatia, Q. S., Pan, D. H., Koberstein, J. T. (1988), *Macromolecules 21*, 2166.

Biegen, J. F., Smythe, R. A. (1988), *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 897*, 207.

Bilderback, D. H. (1981), *Proc. SPIE-Int. Opt. Eng. 315*, 90.

Bitsanis, I., Hadziioannou, G. (1990), *J. Chem. Phys. 92*, 3827.

Born, M., Wolf, E. (1980), *Principles of Optics*, Vol. 6. Oxford: Pergamon.

Boyce, J. F., Schürch, R., Rotenberg, Y., Neumann, A. W. (1984), *Colloids Surf. 9*, 307.

Braslaw, A., Deutsch, M., Pershan, P. S., Weiss, A. H., Als-Nielsen, J., Bohr, J. (1985). *Phys. Rev. Lett. 54*, 114.

Briggs, D. (1987), in. *Polymer Surfaces and Interfaces*, W. J. Feast and H. S. Munro (Eds.). Chichester, U. K.: Wiley.

Brochard, F., de Gennes, P. G. (1984), *J. Phys. Lett. 45*, L-597.

Brochard, F., Pincus, P. (1992), *C. R. Acad. Sci. 314*, 131.

Bruinsma, R. (1990), *Macromolecules 23*, 276.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1958), *J. Chem. Phys. 28*, 258.

Carmesin, I., Noolandi, J. (1989), *Macromolecules 22*, 1689.

Carton, J. P., Leibler, L. (1990), *J. de Phys. 51*, 1683.

Chakraborty, A. K., Adriani, P. M. (1992), *Macromolecules 25*, 2470.

Chakraborty, A. K., Davis, H. T., Tirrell, M. (1990), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 28*, 3185.

Chakraborty, A. K., Shaffer, J. S., Adriani, P.M. (1991), *Macromolecules 24*, 5226.

Chan, H. S., Wattenbarger, M. R., Evans, D. F., Bloomfield, V. A., Dill, K. A. (1991), *J. Chem. Phys. 94*, 8542.

Chaturvedi, U. K., Steiner, U., Zak, O., Krausch, G., Klein, J. (1989), *Phys. Rev. Lett. 54*, 590.

Chaudhury, M. K., Whitesides, G. M. (1991), *Langmuir 7*, 1013.

Chen, Y. L., Helm, C. A., Israelachvili, J. N. (1991), *J. Phys. Chem. 95*, 10736.

Clark, D. T., Thomas, H. R. (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 15*, 2843.

Clark, D. T., Feast, W. J., Kilcast, D., Musgrave, W. K. R. (1973), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11*, 389.

Clark, D. T., Feast, W. J., Kilcast, D., Musgrave, W. K. R., Modena, M., Ragazzini, N. (1974), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12*, 1049.

Clark, M. B., Burkhardt, C. A., Gardell, J. A. (1989), *Macromolecules 22*, 4495.

Colletti, R. F., Gold, H. S., Dybowski, C. (1987), *Appl. Spectrosc. 41*, 1185.

Collin, B., Chatenay, D., Coulon, G., Ausserré, D., Gallot, Y. (1992), *Macromolecules 25*, 1621.

Composto, R. J., Stein, R. S., Kramer, E. J., Jones, R. A. L., Mansour, A. (1989), *Physica B 57*, 434.

Composto, R. J., Stein, R. S., Felcher, G. P., Mansour, A., Karim, A. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 166*, 485.

Coulon, G., Russell, T. P., Deline, V. R., Green, P. F. (1989), *Macromolecules 22*, 2581.

Coulon, G., Ausseré, D., Russell, T. P. (1990), *J. de Phys. 51*, 777.

Davis, H. T., Scriven, L. E. (1982), *Adv. Chem. Phys. 49*, 357.

Debe, M. K. (1987), *Prog. Surf. Sci. 24*, 1.

de Gennes, P. G. (1987), *C. R. Acad. Sci. 305*, 1181.

des Cloiseaux, J., Jannink, G. (1990), *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*. Oxford: Oxford Science Publishers.

Dettre, R. H., Johnson, R. E. (1966), *J. Colloid Interface Sci. 21*, 367.

Dickman, R., Hall, C. (1988), *J. Chem. Phys. 89*, 3168.

Factor, B. J., Russell, T. P., Toney, M. F. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1181.

Fadley, C. S., Baird, R. J., Siekhaus, W., Novakov, T., Bergstrom, S. A. L. (1974), *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 4*, 93.

Feast, W. J., Munro, H. S. (Eds.) (1987), *Polymer Surfaces and Interfaces*. Chichester, U.K: Wiley.

Felcher, G. P., Hilleke, R. O., Crawford, R. K., Haumann, J., Kleb, R., Ostrowski, G. (1987), *Rev. Sci. Instrum. 58*, 609.

Foster, M. D., Stamm, M., Reiter, G., Hüttenbach, S. (1990), *Vacuum 41*, 1441
Foster, M. D., Sikka, M., Singh, N., Bates, F. S., Satija, S. K., Majkrzak, C. F. (1992), *J. Chem. Phys. 96*, 605.
Fox, H. W., Zisman, W. A. (1950), *J. Coll. Sci. 5*, 514.
Fredrickson, G. H. (1988), *Macromolecules 20*, 2535.
Freed, K. (1987), *Renormalization Group Theory of Macromolecules*. New York: Wiley.
Garbassi, F., Occhiello, E. (1987), *Anal. Chim. Acta 197*, 1.
Gardella, J. A. (1989), *Anal. Chem. 61*, 589A.
Gardella, J. A., Pireaux, J. J. (1990), *Anal. Chem. 62*, 103.
Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Ecklin, P., Joy, D. G., Fiori, G., Ipshin, E. (1981), *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Plenum.
Gray, D. G. (1974), *J. Polym. Sci., Part B 12*, 509.
Green, P. F., Doyle, B. L. (1990), in: *New Characterization Techniques for Thin Polymer Films*: Tong, H. M., Nguyen, L. T. (Eds.). New York: Wiley, p. 139.
Green, P. F., Kramer, E. J. (1986a), *Macromolecules 19*, 1108.
Green, P. F., Kramer, E. J. (1986b), *J. Mater. Res. 1*, 202.
Green, P. F., Palmstrom, C. J., Mayer, J. W., Kramer, E. J. (1985), *Macromolecules 18*, 501.
Green, P. F., Mills, P. J., Kramer, E. J. (1986), *Polymer 27*, 1063.
Green, P. F., Christensen, T. M., Russell, T. P., Jerome, R. (1989), *Macromolecules 22*, 2189.
Haller, G. L., Rice, R. W. (1970), *J. Phys. Chem. 61*, 1460.
Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T. P. (1992), *Adv. Polym. Sci. 100*, 31.
Hansma, P. K., Elings, V. B., Marti, O., Bracker, C. E. (1988), *Science 242*, 209
Hariharan, A., Kumar, S., Russell, T. P. (1991), *Macromolecules 24*, 4909.
Harrick, N. J., (1967), *Internal Reflection Spectroscopy*. New York: Wiley-Interscience.
Harrick, N. J., du Pre, F. K. (1966), *Appl. Opt. 5*, 1739.
Hartland, S., Hartley, R. W. (1976), *Axisymmetric Fluid-Liquid Interfaces*. Amsterdam: Elsevier.
Hasegawa, H., Hashimoto, T. (1985a), *Macromolecules 18*, 323.
Hasegawa, H., Hashimoto, T. (1985b), *Macromolecules 18*, 589.
Heavens, O. S. (1955), *Optical Properties of Thin Solid Films*. London: Butterworth.
Helfand, E. (1975), *Macromolecules 8*, 552.
Helfand, E. (1976), *Macromolecules 9*, 307.
Helfand, E. (1980), in: *Polymer Compatability and Incompatability*: Solc, K. (Ed.). MMI Press Symposium Series Midland, MI, pp 143–163.
Helfand, E., Tagami, Y. (1971), *J. Chem. Phys. 56*, 3592.
Helfand, E., Wasserman, Z. R. (1982), in: *Developments in Block Copolymers I*: Goodman, I. (Ed.). Barking, U.K.: Applied Science, pp. 99–125.
Helfand, E., Weber, T. A. (1976), *Macromolecules 9*, 311.
Henkee, C. S., Thomas, E. L., Fetters, L. J. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 1685.
Hong, K. M., Noolandi, J. (1981), *Macromolecules 14*, 1223.
Horn, R., Israelachvili, J. N. (1981), *J. Chem. Phys. 75*, 1400.
Horn, R., Israelachvili, J. N. (1987), *J. Colloid Interface Sci. 115*, 480.
Horn, R., Israelachvili, J. N. (1988), *Macromolecules 21*, 2836.
Horn, R. G., Smith, D. T. (1992), *Science 256*, 362.
Huh, C., Reed, R. L. (1983), *J. Colloid Interface Sci. 91*, 472.
Ishitani, A., Ishida, H., Soeda, F., Nagasawa, Y. (1982), *Anal. Chem. 45*, 682.
Ishizu, K., Fukuyama, T. (1989), *Macromolecules 22*, 244.
Israelachvili, J. N. (1991), *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. New York: Academic.
Ito, K., Sauer, B. B., Skarlupka, R. J., Sano, M., Yu, H. (1990), *Langmuir 6*, 1379.
Jark, W., Russell, T. P., Comelli, G, Soöhr, J. (1989), *Thin Solid Films 170*, 309.
Johnson, K. L., Kendall, K., Roberts, A. D. (1971), *Proc. Roy. Soc. London A 324*, 301.
Jones, R. A., Kramer, E. J., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Schwarz, S. A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 280.
Jones, R. A., Norton, L. J., Kramer, E. J., Composto, R. J., Stein, R. S., Russell, T. P., Mansour, A., Karim, A., Felcher, G. (1990a), *Europhys. Lett. 12*, 41.
Jones, R. A., Norton, L. J., Kramer, E. J., Bates, F. S., Wiltzius, P. (1990b), *Phys. Rev. Lett. 66*, 1326; erratum (1991) *66*, 3087.
Kausch, H., Tirrell, M. (1989), *Ann. Rev. Mater. Sci. 19*, 341.
Kawaguchi, M., Takahashi, A. (1992), *Adv. Colloid Interface Sci. 37*, 219.
Kelley, M. J. (1991), *MRS Bull. 16*, 46.
Kim, M. W., Pfeiffer, D. G., Chen, W., Hsuing, H., Rasing, T., Shen, Y. R. (1989), *Macromolecules 22*, 2682.
Koberstein, J. T. (1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 8. New York: Wiley, p. 237.
Konstadinidis, K., Thakkar, B. V., Chakraborty, A. K., Tannenbaum, R., Potts, L. W., Tirrell, M., Evans, J. F. (1992), *Langmuir 8*, 1307.
Kremer, K. (1986), *J. de Phys. 47*, 1269.
Kumar, S. K., Vacatello, M., Yoon, D. Y. (1988), *J. Chem. Phys. 89*, 5206.
Kumar, S. K., Vacatello, M., Yoon, D. Y. (1990) *Macromolecules 23*, 2189.
Lanford, W. A. (1978), *Nucl. Instrum. Methods 149*, 1.
LeGrand, D. G., Gaines, G. L., Jr. (1969), *J. Colloid Interface Sci. 31*, 162.
LeGrand, D. G., Gaines, G. L., Jr. (1973), *J. Colloid*

Interface Sci. 42, 181.
Leibler, L. (1980), *Macromolecules 13*, 1602.
Lekner, J. (1987), *Theory of Reflection*. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
Lotz, B., Wittmann, J. C., Stocker, Y., Magonov, S. N., Cantow, H. J. (1991), *Polym. Bull. 26*, 209.
Macleod, D. B. (1923), *Trans. Faraday Soc. 19*, 38.
Madden, W. G. (1987), *J. Chem. Phys. 87*, 1405
Madden, W. G. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 3934.
Mansfield, K. F., Theodorou, D. N. (1989), *Macromolecules 22*, 3143.
McMaster, T. J., Carr, H. J., Miles, M. J., Cairns, P., Morris, V. J. (1991), *Macromolecules 24*, 1428.
Menelle, A., Russell, T. P., Anastasiadis, S. H., Satija, S. K., Majkrzak, C. F. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 67.
Merrill, W. W., Pocius, A. V., Thakkar, B. V., Tirrell, M. (1991), *Langmuir 7*, 1975.
Meyer, E., Heinzelmann, H., Rudin, H., Güntherodt, H. J. (1990), *Z. Phys. B 79*, 3.
Mills, P. J., Green, P. F., Palmstrom, C. J., Mayer, J. W., Kramer, E. J. (1984), *Appl. Phys. Lett. 45*, 957.
Mills, P. J., Green, P. F., Palmstrom, C. J., Mayer, J. W.; Kramer, E. J. (1986), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 24*, 1.
Montfort, J. P., Hadziioannou, G. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 7187.
Nakanashi, H., Pincus, P. (1983), *J. Chem. Phys. 79*, 997.
Padday, J. F. (1969), in: *Surface and Colloid Science*, Vol. 1: Matijevic, E. (Ed.). New York: Wiley, pp. 39.
Parsonage, E., Tirrell, M., Watanabe, H., Nuzzo, R. G. (1991), *Macromolecules 24*, 1987.
Payne, R. S., Clough, A. S., Murphy, P., Mills, P. J. (1989), *Nucl. Instrum. Methods B 42*, 130.
Pireaux, J. J., Thiry, P. A., Caudano, R., Pfluger, P. (1986), *J. Chem. Phys. 84*, 6452.
Pireaux, J. J., Vermeersch, M., Gregoire, C., Thiry, P. A., Candano, R., Clarke, T. C. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 3353.
Ploehn, H. J., Russel, W. B. (1990), *Adv. Chem. Eng. 15*, 137.
Poser, C. I., Sanchez, I. C. (1979), *J. Colloid Interface Sci. 69*, 539.
Prager, S., Tirrell, M. (1981), *J. Chem. Phys. 75*, 5194.
Princen, H. M., Zia, I. Y. Z., Mason, S. G. (1967), *J. Colloid Interface Sci. 23*, 99.
Quayle, O. R. (1953), *Chem. Rev. 53*, 439.
Rabe, J. P. (1989), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28*, 117, 1127.
Rabe, J. P., Buchholz, S. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 2096.
Rabin, Y. (1984), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 22*, 235.
Rastogi, A. K., St. Pierre, L. E. (1969), *J. Colloid Interface Sci. 31*, 169.
Reiter, G., (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 75.
Russell, T. P. (1990), *Mater. Sci. Rep. 5*, 171.
Russell, T. P. (1991), *Annu. Rev. Mater. Sci. 21*, 249.
Russell, T. P., Karim, A., Mansour, A., Felcher, G. P. (1988), *Macromolecules 21*, 1890.
Russell, T. P., Coulon, G., Deline, V. R., Miller, D. C. (1989), *Macromolecules 22*, 4600.
Russell, T. P., Jark, W., Comelli, G., Stöhr, J. (1989), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 143*, 265.
Russell, T. P., Hjelm, R. P., Seeger, P. (1990), *Macromolecules 23*, 890.
Sanchez, I. C. (1983a), *Annu. Rev. Mater. Sci. 13*, 387.
Sanchez, I. C. (1983b), *J. Chem. Phys. 79*, 405.
Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. (1976), *J. Phys. Chem. 80*, 2352, 2568.
Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 15*, 71.
Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. (1978), *Macromolecules 11*, 1145.
Sauer, B. B., Kawaguchi, M., Yu, H. (1987), *Macromolecules 20*, 2732.
Scheutjens, J. M. H. M., Fleer, G. J. (1980), *J. Phys. Chem. 84*, 178.
Schmidt, I., Binder, K. (1985), *J. de Phys. 46*, 1631.
Schmidt, J. J., Gardella, J. A., Salvati, L. (1989), *Macromolecules 22*, 4489.
Schmitt, R. L., Gardella, J. A., Salvati, L. (1986), *Macromolecules 19*, 648.
Schonhorn, H. (1968a), *Macromolecules 1*, 145.
Schonhorn, H. (1968b) *Adv. Chem. Ser. 87*, 140.
Shull, K. R., Kramer, E. J., Hadziioannou, G., Tang, W. (1990), *Macromolecules 23*, 4780.
Silberberg, A. (1988), *J. Colloid Interface Sci. 125*, 14.
Silberzan, P., Léger, L. (1992), *Macromolecules 25*, 1267.
Smith, C. P., Fritz, D. C., White, H. S., Tirrell, M. (1991), *Thin Solid Films 198*, 369.
Sokolov, J., Rafailovich, M. H., Jones, R. A. L., Kramer, E. J. (1989), *Appl. Phys. Lett. 54*, 590.
Solc, K., Stockmayer, W. H. (1971) *J. Chem. Phys. 54*, 2756.
Stamm, M. (1992), *Adv. Polym. Sci. 100*, 357.
Stamm, M., Majkrzak, C. F. (1987), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 28*, 18.
Steiner, U., Kraush, G., Schatz, G., Klein, J. (1990), *Phys. Rev Lett. 64*, 1119.
Sujata, K., Jennings, H. M. (1991), *MRS Bull. 16*, 41.
Takahashi, N., Yoon, D. Y., Parrish, W. (1984), *Macromolecules 17*, 2583.
ten Brinke, G., Ausserré, D., Hadziiouannou, G. (1988), *J. Chem. Phys. 89*, 4374.
Theodorou, D. N. (1988), *Macromolecules 21*, 1391.
Theodorou, D. N. (1989), *Macromolecules 22*, 4578.
Thomas, H. R., O'Malley, J. J. (1979), *Macromolecules 12*, 323.
Thomas, H. R., O'Malley, J. J. (1981), *Macromolecules 14*, 1316.
Ulman, A. (1991), *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. San Diego: Academic.
Vacatello, M., Yoon, D. Y., Laskowski, B. C. (1990), *J. Chem. Phys. 93*, 779.
Van Alsten, J., Granick, S. (1990), *Macromolecules 23*, 4856.

Van Krevelen, D. W. (1976), *Properties of Polymers*. Amsterdam: Elsevier.
Wandass, J. H., Gardella, J. A. (1985), *Surf. Sci. 150*, 107.
Wang, J. S., Binder, K. (1991), *J. Chem. Phys. 94*, 8537.
Wang, J. S., Binder, K. (1992), to be published.
Ward, W. J., McCarthy, T. J. (1987), in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*: Supplement 1. New York: Wiley, p. 674.
White, J. R., Thomas, E. L. (1984). *Rubber Chem. Technol. 57*, 457.
White, H. S., Earl, D. J., Norton, J. D., Kragt, H. J. (1990), *Anal. Chem. 62*, 1130.
Wilhelmy, L. (1863). *Ann. Phys. (Leipzig) 119*, 177.
Wittman, J. C., Stocker, Y., Magonov, S. N., Cantow, H. J. (1991), *Polym. Bull. 26*, 209.
Wu, S. (1974), *J. Macromol. Sci. C10*, 1.
Wu, S. (1979), *J. Colloid Interface Sci. 71*, 605; erratum (1980) *73*, 590.
Wu, S. (1982), *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Dekker.
Wu, S. (1989), in: *Polymer Handbook*, 3rd ed.: Brandrup, J., Immergut, E. H. (Eds.). New York: Wiley, pp. VI 411–434.
Yang, R., Yang, X. R., Evans, D. F., Hendrickson, W. A., Baker, J. (1990), *J. Phys. Chem. 94*, 6123.
Yethiraj, A., Hall, C. K. (1990), *Macromolecules 23*, 1865.

一般阅读资料

Brown, H. R. (1991), *The Adhesion Between Polymers*, Annual Review of Materials Science, 21, 463–489.
Doi, M., Edwards, S. F. (1986), *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publications, Oxford.
Feast, W. J., Munro, H. S. (Eds.) (1987), *Polymer Surfaces and Interfaces*. John Wiley, Chichester.
Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T. P. (1992), *Tethered Chains in Polymer Microstructures*, Advances in Polymer Science, 100, 31–71.
Israelachvili, J. (1992), *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. Academic Press, London.
Kausch, H. H., Tirrell, M. (1989), *Polymer Interdiffusion*, Annual Review of Materials Science, 19, 341–379.
Koberstein, J. T. (1987), *Surface and Interfacial Tension of Polymers*, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8. John Wiley, New York, p. 237.
Lodge, T. P., Rotstein, N. A., Prager, S. (1990), *Dynamics of Entangled Polymer Liquids: Do Linear Chains Reptate?*, Advances in Chemical Physics, 79, 1–132.
Russell, T. P. (1991), *The Characterization of Polymer Interfaces*, Annual Review of Materials Science, 21, 249–268.
Stamm, M. (1992), *Polymer Interfaces on a Molecular Scale: Comparison of Techniques and Some Examples*, Advances in Polymer Science, 100, 357–400.
Ulman, A. (1991), *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. Academic Press, Boston.
Wu, S. (1982), *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York.

15 聚合物的银纹化和断裂

Ikuo Narisawa
Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Japan
Albert F. Yee
Department of Materials Science and Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, MI, U. S. A.
（沈静姝 译　施良和 校）

目录

符号与缩语表

a	微孔的平均直径;裂缝的长度
A,B,C	依赖于温度、时间的常数
a_0	裂缝的初始长度
b	微孔之间的平均距离
B	板的厚度
c_g,c_r	玻璃态、橡胶态的压缩系数
C'	依赖于材料的参数
d	缠结点之间的平均距离
E	拉伸模量
F	力
ΔF	活化能
G_N	橡胶态平台段的模量
$\mathcal{G}_c$	临界应变能释放速率
$\mathcal{G}_{craze}$	出现银纹化的临界应变能释放速率
$\mathcal{G}_{Ic}$	模型-I 断裂的$\mathcal{G}_c$
$\Delta G(\tau,t)$	活化焓
h	Kramer 模型中银纹增厚的活化区
I_1	第一应力不变量

k	玻尔兹曼常量;依赖于聚合物种类的常数
k'	常数
K_c	临界应力强度因子
K_I	模型 I 的应力强度因子
K_{c1}	平面应变状态的断裂韧性
K_{c2}	平面应力状态的断裂韧性
K_{craze}	出现银纹化的临界应力强度
K_0	应力强度因子
K_{Ic}	模型 I 断裂的 K_c
l	弯月面不稳定性模型中表面弧的长周期;在环境介质中的银纹长度
l_c	银纹长度
l_e	缠结点之间的仿形长度
l_0	重复单元的长度
m	常数
M_c	临界分子量
M_e	缠结分子量
$\overline{M}_n$	数均分子量
M_0	每个重复单元的分子量
n	常数
n'	常数
N_A	阿伏伽德罗常量
N_{pu}	在微纤末端的孔洞数
p	流体静压力或平均应力;膨胀应力
p_c	银纹化的膨胀应力
R	气体常数;链断裂速率
r_c	裂缝尖端的银纹长度
r_0	分子间的距离
S	银纹微纤流动应力
s	塑性区的长度
s^*	对数滑移-线场的最大范围
t	时间
T	绝对温度
t_b	断裂时间
T_g	玻璃化转变温度
U	主链共价键能
v_f	微纤的体积分数
V_0	溶剂的摩尔体积
x	结晶度

x,y,z　笛卡尔坐标

X,Z　与应力正交的方向

Y　与应力平行的方向

α　常数；活化体积

α_g，α_r　玻璃态、橡胶态的热膨胀系数

β　微孔洞的体积分数

β_i　微孔洞的起始体积分数

$\dot{\beta}$　微孔洞化的速率

$\dot{\beta}_0$　微孔洞化速度常数

γ　范德瓦尔斯表面能

Γ　银纹表面张力

γ_p　每单位面积塑性形变的能量

γ_s　表面能

γ'_s　获得的表面能

δ　溶度参数(SP)

$\delta_a,\delta_d,\delta_h$　溶度参数对极性、色散力、氢键的贡献

δ_p,δ_s　聚合物、溶剂的溶度参数

δ_t　总的溶度参数

δ_{pa},δ_{pd}　聚合物的 δ_a,δ_d

δ_{sa},δ_{sd}　溶剂的 δ_a,δ_d

ε　(总的)应变；蠕变应变

ε_a　非晶区的应变

ε_b　断裂应变

ε_c　出现银纹化的拉伸应变临界值

$\varepsilon_x,\varepsilon_y,\varepsilon_z$　拉伸应变分量

ε_1　第一主应变分量

$\Delta\varepsilon_y$　银纹周围的应变分布

λ　拉伸比

λ_{max}　最大拉伸比

ν　泊松比

ν_e　缠结点的密度

ν_x　化学交联密度

ρ　密度；缺口的半径

σ　拉伸或外部应力

σ_b　应力偏差(最大和最小主应力之间的差)；断裂应力

σ_c　银纹引发的临界拉伸应力

σ_r　在开U形缺口的试样条内半径方向上的应力

σ_t	开缺口的试样条内的轴向拉伸应力
$\bar{\sigma}_t$	平均轴向拉伸应力
$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$	拉伸应力分量
σ_Y	单轴屈服应力
σ'_Y	屈服后单轴方向上的特征的拉伸应力行为
$\sigma_{y(max)}$	在 $x \leqslant s^*$ 时 σ_y 的最大值
σ_0	银纹生长的临界应力
$\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3$	各个方向的主应力
τ	八面体的剪切应力
ϕ	裂缝尖端张开位移
ω	缺口角
ω_0	常数

ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
CED	内聚能密度
DZ	形变区
ESR	电子自旋共振
HIPS	高抗冲聚苯乙烯
PA	聚酰胺
PAMSS	聚 α-甲基苯乙烯-苯乙烯共聚物
PBT	聚对苯二甲酸丁二酯
PC	聚碳酸酯
PE	聚乙烯
PEEK	聚醚醚酮
PEI	聚醚酰亚胺
PEOB	聚对-(2-羟基乙氧基)苯甲酸
PES	聚醚砜
PET	聚对苯二甲酸乙二酯
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
POM	聚甲醛
PP	聚丙烯
PPO	聚环氧乙烷(聚氧化乙烯)
PS	聚苯乙烯
PSAN	聚苯乙烯丙烯腈共聚物
PSMLA	聚苯乙烯马来酸酐共聚物
PSMMA	聚苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物
PSU	聚砜
PTBS	聚叔丁基苯乙烯
PVC	聚氯乙烯

PVK	聚乙烯咔唑
PVT	聚乙烯甲苯
PαMS	聚 α-甲基苯乙烯
SAN	苯乙烯丙烯腈共聚物
SAXS	小角 X 射线散射
SBR	苯乙烯-丁二烯橡胶
SEM	扫描电子显微镜
SLF	滑移-线场
SP	溶度参数
TEM	透射电子显微镜
WLF	Williams-Landel-Ferry 方程

· p. 705 ·

15.1 引 言

聚合物的应用范围正在日益扩展。当初只是因为它们的价格便宜,用作金属、陶瓷和木材的替代物。现在经常用聚合物则主要是因为它们的固有特性,包括光学的、电学的、磁学的、化学的和特殊的强度性质,以及它们的可加工性。不过在应用中聚合物会由于受机械应力作用而发生破坏,所以我们必须熟悉它们的力学行为,了解它们的物理和化学的基本情况。这样我们一方面可以开发力学上更优良的聚合物,也可以在设计过程中考虑到它们的性质。

本卷第9章和第10章分别对聚合物的粘弹行为和屈服行为进行了阐述。本章涉及的是聚合物的破坏、常用"断裂"一词。要了解破坏过程,应该要认识到一个给定的聚合物的力学行为与分子量和分子量分布、结晶度、热历史和加工历史以及是否存在各向异性等等因素有很强的依赖关系。也与一些外在因素如缺陷的含量和聚合物所暴露的环境有依赖关系。缺乏对材料各方面的完整知识就不可能了解或预言聚合物的破坏行为。有关的一些内容在本章中进行了讨论。读者若对具体内容有兴趣,可参阅有关的章节。

在所有高分子量的热塑性聚合物中,银纹化总是在断裂之前发生。因此我们先讨论15.2节中的这个重要题目。然后再在15.3节中论述断裂。断裂机理的基本概念对于分析和定量断裂行为十分重要,这在本系列丛书的第6卷中阐述。

15.2 银纹化:引发和发展

银纹一词最初是指在陶器的釉层内常能观察到的细小裂纹图案。产生银纹的现象称为银纹化。然而聚合物材料中的银纹不同于在陶器表面所观察到的那些,它们是热塑性聚合物的一个特征。它代表微观断裂和屈服之间的一个中间状态,还可看作是宏观断裂的先兆。在热塑性聚合物的断裂中银纹化起重要作用,特别在脆性断裂、环境降解和疲劳破坏中尤其重要。可以毫不夸张地说,不提及银纹化就不能解释大多数聚合物的断裂行为。

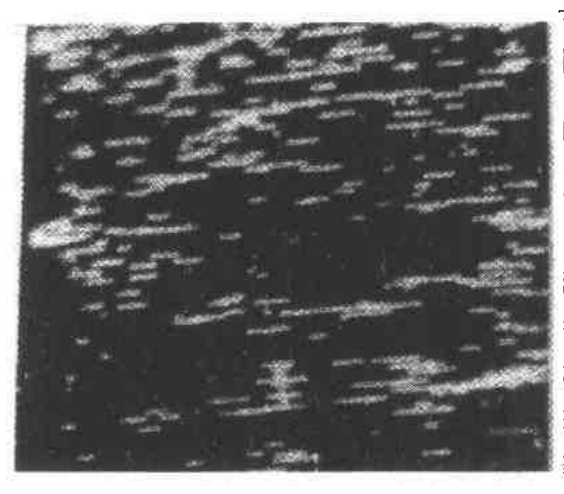


图15-1 发生在PMMA表面上的银纹

15.2.1 什么是银纹化?

· p. 706 ·

银纹花样如图15-1所示,常可以在玻璃态聚合物如聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的表面观察到。这些材料受应力作用时会发白并失去其透明性,这是因为生成了大量的比图15-1中更多更细小的银纹。由于它们的出现,人们曾认为银纹是发生在试样表面上的微裂纹。Sauer和其合作者(Sauer等,1949;Hsiao和Sauer,1959)用光学

和电子显微镜以及 X 射线衍射法研究了聚苯乙烯中的银纹，证明银纹并不是简单的微小裂纹。但是银纹化作为一种现象直到最近十年才被科学家们进行广泛研究。尽管这样，在科学家们中仍然存在着关于银纹化基本机理的争论。揭示银纹化物理本质的困难在于该现象的复杂性，共有以下一些方面：

(1)除了热固性聚合物以外，在高分子量玻璃态聚合物中都能观察到银纹。在结晶聚合物如聚丙烯(PP)(Olf 和 Peterlin，1974；Friedrich，1977；Garton 等，1977，1978)和聚酰胺(PA)(Garton 等，1978)中也能发生银纹。

(2)银纹可以存在于材料的表面或内部，也出现在裂缝的尖端。在玻璃态聚合物中它们的微观结构通常与它们发生在什么地方并没有关系。但是材料自由表面的力学状态与材料内部的力学状态有所不同，所以在银纹引发的力学判据方面存在着分歧。

(3)在一个给定的力学状态下发生银纹化的位置和时间是随机的。试样表面和内部的微观缺陷的分布对它有很大的影响。因此对它进行分析常需要作统计处理。

(4)特别是发生在表面上的银纹，它们受环境的强烈影响。一般来讲有机液体会有效促进银纹化。这一现象称为溶剂银纹化。但是它不同于应力银纹化。后者只与由应力引起开裂的情形有关，常需要相当长的时间。一条银纹的产生必须要有诱导期，它受环境介质的吸收和扩散的影响。

(5)在多数情况下可以通过裂缝尖端前面的银纹化来预言裂缝扩展(临界以下或是超过临界)。裂缝尖端发生银纹化需要大量的能量，因此会使该处的应力集中得到缓和。不过要把聚合物的种类、应力条件和环境诸多因素与伴随银纹化所消耗的大量能量定量地联系起来却十分困难。

15.2.2 银纹的形态和结构

15.2.2.1 非晶玻璃态聚合物

根据银纹化发生的场合，银纹形态可以分成三类：

• p. 707 •

(1)表面银纹 这类银纹常发生在试样的表面，如在图 15-2 中所看到的那样。它们在垂直于最大拉伸应力的方向上生长。银纹的长度可达到 10mm 左右，面厚度(在应力方向)却很小，常为 0.1 到几个 μm 的范围。它们也很尖锐，垂直于表面的深度一般在 0.1～0.5μm 的范围内。可以用一条银纹的示意图和干涉显微照片来说明(图 15-3)。表面银纹几乎一定是某些表面环境条件所造成的。

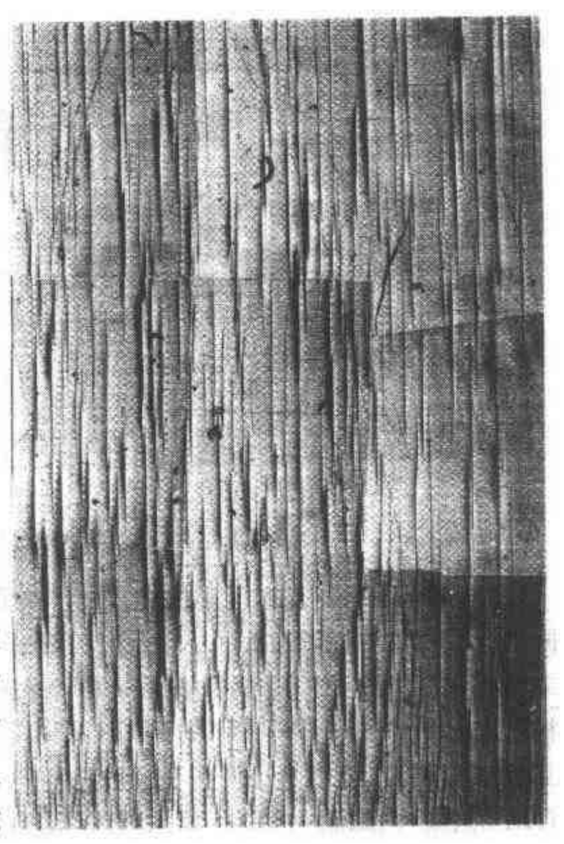


图 15-2 在乙醇中浸过以后的 PS 薄膜表面上的银纹，应力方向垂直于银纹平面

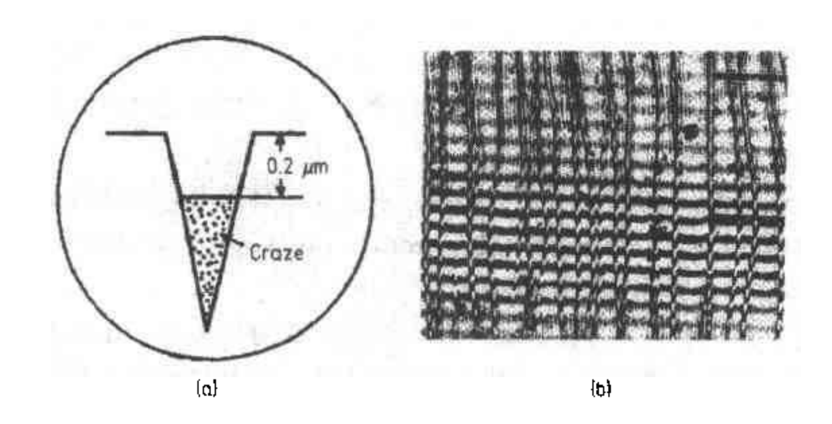


图 15-3 一条银纹的示意图(a)和 PS 薄膜表面上一条银纹的相应的干涉显微照片(b)

(2)裂缝尖端的银纹 银纹能够在裂缝的尖端处引发,随后在垂直于最大应力的方向上扩展(图 15-4)。裂缝尖端的银纹与表面银纹的不同在于前者常深深地穿入裂缝试样的前头,而表面银纹则不是这样。在一定的加载条件下,一条银纹有可能一直生长到它横穿过整个试样。这些银纹的厚度依赖于裂缝尖端张开位移和材料本身,其范围从几个至超过 10μm。

• p. 708 •

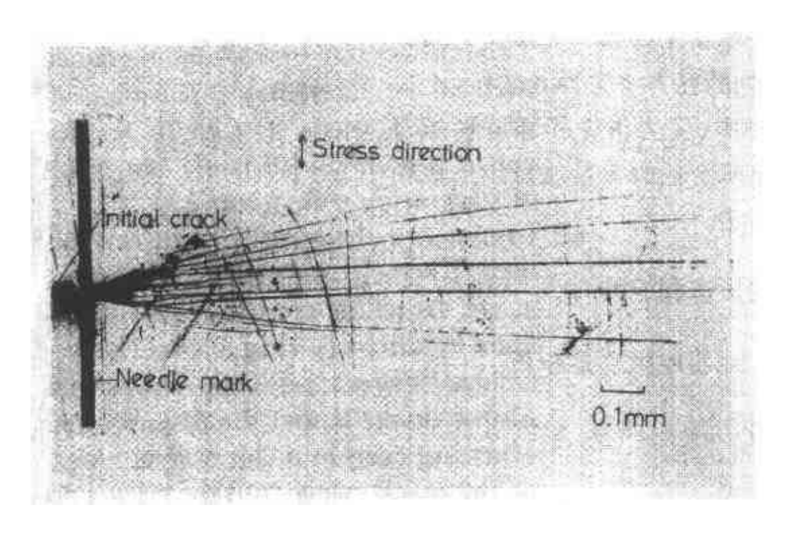


图 15-4 发生在 PMMA 中的裂缝尖端的银纹

(3)内部银纹 银纹可以发生在材料内部。这样的银纹与表面银纹和裂缝尖端银纹不同,它们的产生纯粹是由于力学条件,也就是说在它们的引发和生长过程中环境条件不起或只起很小的作用。图 15-5 表示的是一条内部银纹,它发生在带缺口的聚碳酸酯(PC)试样中的平面应变塑性形变区的前面。银纹平面垂直于拉伸应力方向。内部银纹可以是相互孤立的银纹,也可以是许多在一起的银纹。增韧的玻璃态聚合物——高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)(ABS)、其它苯乙烯类树脂、有时还有增韧的半结晶聚合物,在应力作用下会发白,这是因为在材料内部发生了大量的银纹而导致的。因此多重银纹是重要的增韧机理。

可以很容易证明银纹不是裂缝这一重要事实。即使一条发生在裂缝尖端的银纹已扩

展到整个试样的截面，该试样仍然具有承受一定负载的能力。银纹也不同于剪切区，在它的内部含有孔洞。研究银纹结构的实验技术有：光学方法，通过测定折光指数能估计孔洞所占有的百分数；X射线和电子衍射法，它们能测量银纹中的孔洞尺寸和表征银纹微纤的取向；TEM和SEM观察法，它们能直接观察薄膜和本体中银纹的结构。

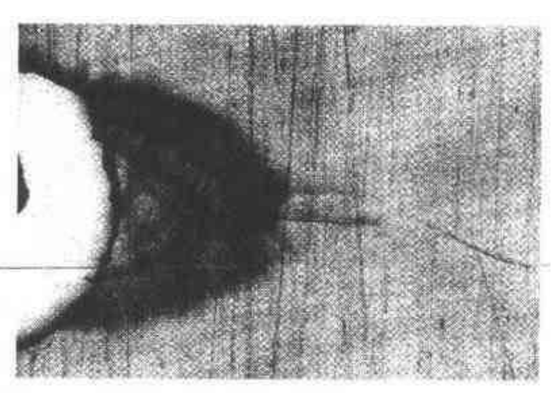


图15-5 在PC中一个缺口前面的平面应变塑性区的尖端形成的一条银纹

本节对银纹结构的观察有大量的详细描述。有兴趣的读者若想了解更多的细节可参阅15.6节末尾列出的综合参考书。关于典型的银纹结构可以作以下推断：

• p. 709 •

(1)银纹由伸长的孔洞和在主应力方向上取向的微纤组成。这种内部结构很像海绵状物。表面银纹、内部银纹以及裂缝尖端的银纹通常都有这种海绵状的特征。这意味着银纹的结构并不明显依赖于环境条件。

(2)孔洞含量一般约为50%～80%。每个孔洞的直径约20nm。孔洞互连，中间仅被微纤阻隔，形成一个连续的网络。

(3)在负载下银纹微纤沿形变方向高度取向。它们的直径约为6～45nm。

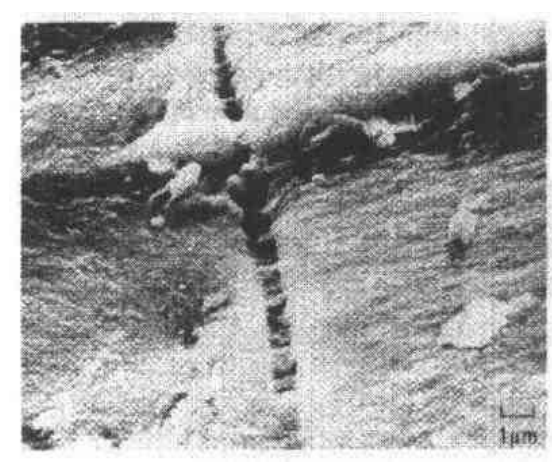


图15-6 PC中一条银纹的剖面的SEM显微照片

图15-6是表面银纹实例的SEM显微照片。它是PC与乙醇接触后形成的表面银纹*。这张垂直于银纹平面的剖面显微照片是将试样放在液氮中折断而得到的。图15-7是浸过甲醇[1)]的PS薄膜中的一条银纹的直接透射电子显微照片。这条银纹表现出了上述那些特有的银纹特征。

15.2.2.2 半结晶聚合物

• p. 710 •

与玻璃态聚合物中的银纹相反，半结晶聚合物中的银纹形态和结构只是在近十年才受到关注。基本难点之一是它们的微结构更复杂：结晶与非晶混在一起，对银纹成核作用而言构成了很多弱斑点。另一个问题是很多结晶聚合物的玻璃化温度低于室温，在室温时它们在宏观上一般以延性方式发生破坏。因此长期以来一直认为在结晶聚合物的形变和断裂过程中银纹化并不起重要作用。

因为材料不透明，在玻璃化温度以上形成的银纹外貌往往不容易区分出；它们很像细

* 溶剂的损耗可以改变银纹的微结构，而该例子正好能代表在这些尺度的干燥材料中的银纹和溶剂诱导的银纹两者。

1) 图文不符，文中为“甲醇”，图中为“乙醇”——译者注。

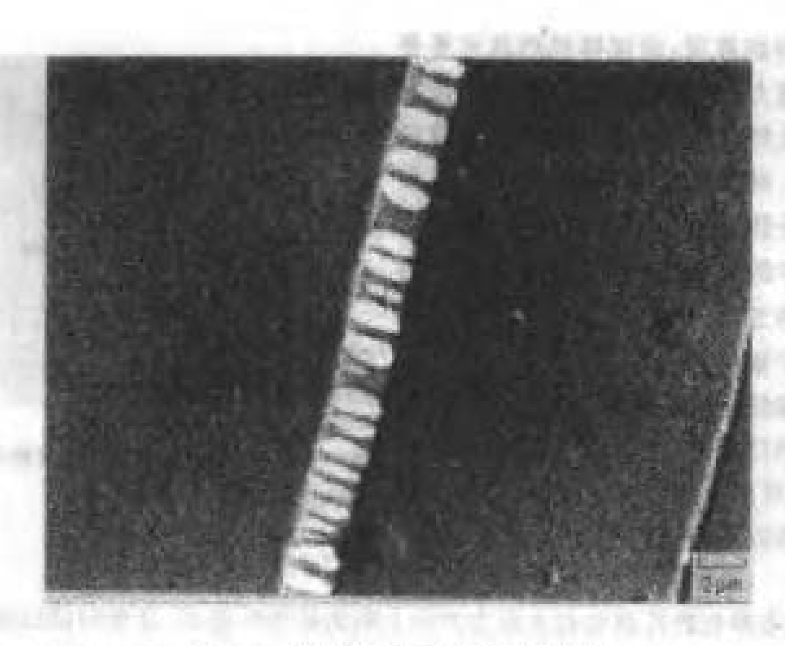


图 15-7 在 PS 薄膜中乙醇诱导的银纹

小的裂缝，这是因为单个银纹的厚度一般要比非晶聚合物中所观察到的大 10 倍以上。然而银纹的外部特征还受结晶织构的强烈影响，结晶织构会导致局部应力的方向和量值不同于平均远场应力。

图 15-8 所示的是在玻璃化温度以上的 PP 中形成的典型银纹。单个银纹的长度比在非晶聚合物中观察到的典型银纹要短，这些银纹多半沿经过球晶中心，横穿球晶的路径生长，从图 15-9 的 SEM 显微照片中可以看到，这些银纹的内部结构与非晶聚合物中的银纹基本相似，但是银纹微纤更细。它们跨越和相互联结在壁上，这壁按理应该说成是微裂缝的壁。在由很多较细球晶组成的结晶聚合物中，在玻璃化温度以上形成银纹时，例如室温

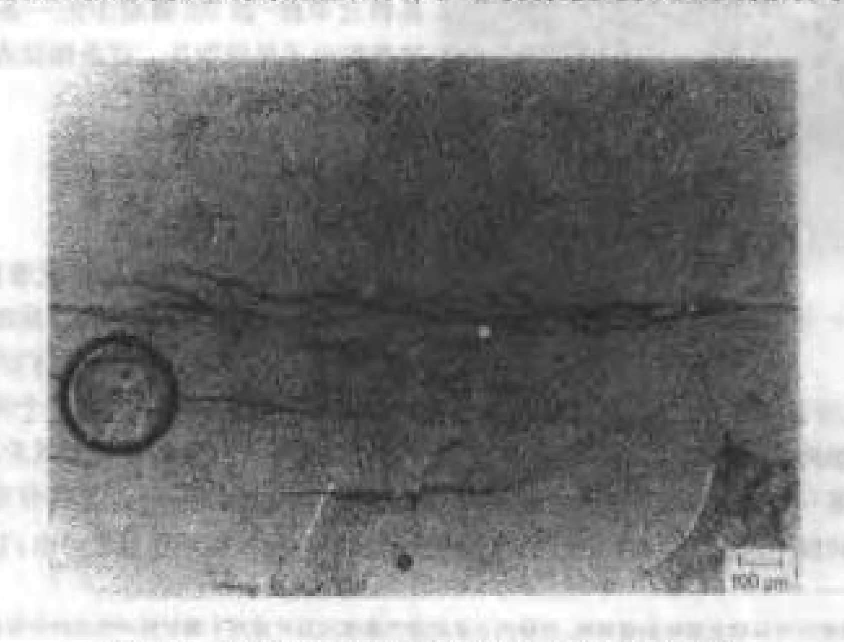


图 15-8 在结晶 PP 中，在玻璃化转变温度以上形成的银纹

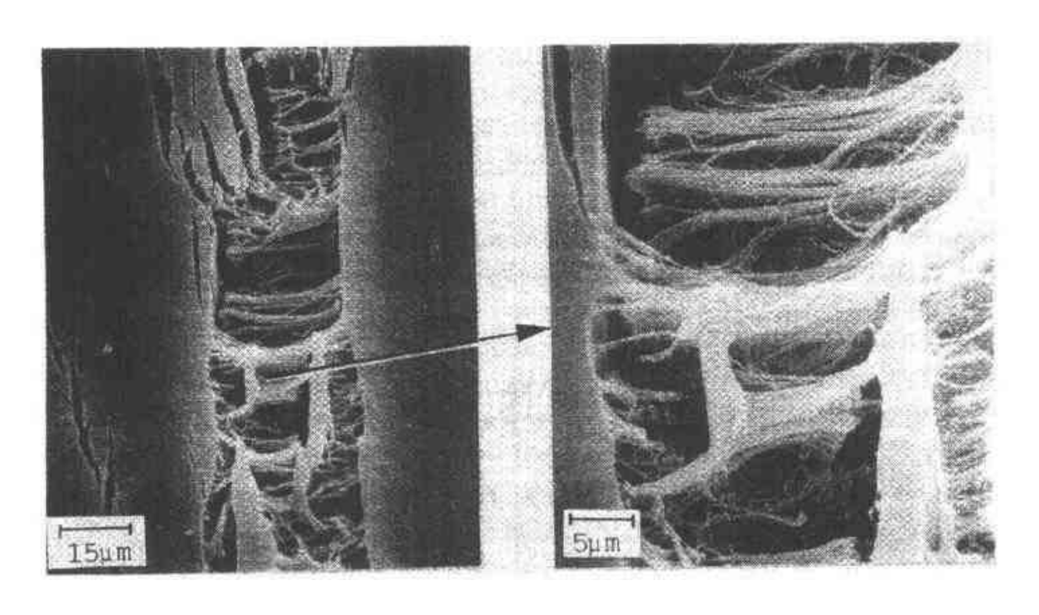


图 15-9 SEM 照片揭示 PP 中银纹的内部结构

下的聚乙烯(PE)中银纹都短而不规则,因为它们的生长被限制在少数球晶内,受局部的应力方向和局部的球晶结构影响更大(Narisawa 和 Ishikawa,1990)。在高分子量结晶聚合物中也能发现短而不规则的银纹,因为随分子量增加结晶度降低,球晶区之间、片晶之间的非晶系带链的缠结数量会增加(Friedrich,1983)。

在半结晶聚合物中,在玻璃化转变温度以下形成的银纹,如在室温下的尼龙 6 中,它们数量上非常少,但是其长度要比在玻璃化温度以上形成的长。它们沿垂直于较大主应力的方向生长而不管球晶结构如何,就好像在非晶聚合物中那样。它们的内部结构则仍然与在玻璃化温度以上形成的银纹很相似。图 15-10 所示的是尼龙 6 中的银纹图案与温度的关系。尼龙 6 的玻璃化转变温度在 313K~323K 之间。

· p. 711 ·

因此,大体上说结晶聚合物中银纹的形态和结构受结晶结构的影响,但球晶之间的边界或球晶中心并不一定是银纹成核作用的有利部位。

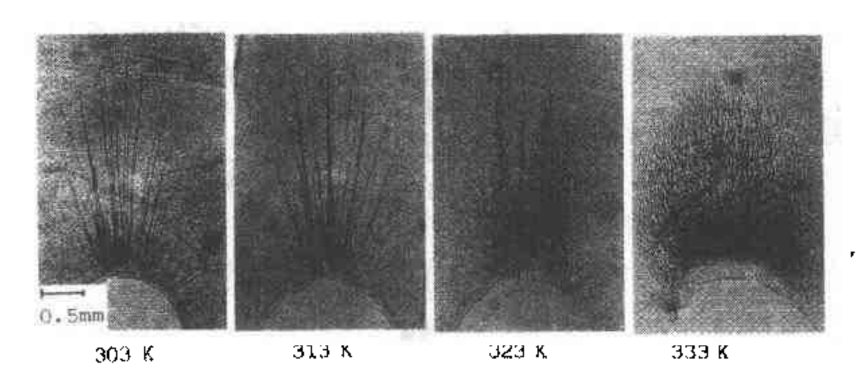


图 15-10 温度对受三点弯曲的尼龙 6 缺口试样中形成于缺口尖端的银纹的影响 T_g 在 313K~323K 之间

15.2.3 银纹的引发

15.2.3.1 银纹的引发模型

· p. 712 ·

银纹的结构表明它的产生伴随着分子链沿形变方向局部成孔和成微纤的作用。为了与不发生成孔作用的剪切屈服相对照，Sternstein 和 Meyers(1974)把银纹化称为“正应力屈服”，而且他们指出为了产生成孔作用在两个正交方向（X 和 Z）必然存在着很强的制约。这两类屈服在图 15-11 中作了说明。在内部银纹的情形，满足平而应变条件，很容易理解银纹化是由于正交应力屈服而产生的。然而在材料的表明上由于不存在 Z 方向的这种制约（该方向垂直于表面），必须要考虑这样一种机理：首先在材料表面上发生了某一种类型的形变，其次正交应力屈服立即发生在它下面的一点。在表面上的这一初始形变可以是由表面裂缝或缺陷引发的微观屈服。

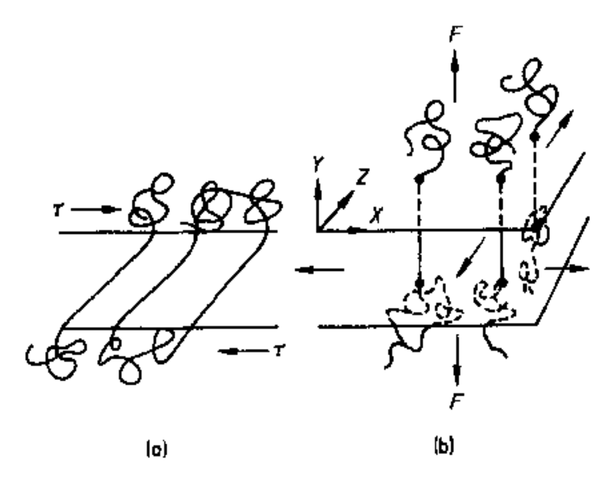


图 15-11 在剪切屈服中(a)和在正交应力屈服中(b)的形变示意图

导致表面银纹化的事件顺序可以通过 Wellinghoff 和 Baer(1975)应用电镜对聚苯乙烯(PS)薄膜的形变实验来说明。他们将 PS 的稀溶液浇铸在一片较厚的取向的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜上，制得 PS 薄膜样品。然后在夹具内使该层状结构发生形变。这形变借助于较强的 PET 薄膜传递到 PS 膜上。这 PS 薄膜被剥下并用 TEM 观察。它们发现首先在约 30nm 尺寸的一些区域内发生微颈缩，它们是无规分散在材料中的。这些区域处于膨胀态，虽然并未发现大于 1.5nm 的孔洞。因为微颈缩区周围的弹性区在 X 方向和 Z 方向受到抑制，使微颈缩不可能进一步形变。因此这些区域就接着发生成孔作用和成纤作用。把这些观察用图解的方式描绘在图 15-12 中。以后的成孔作用发生在那些塑性形变继续进行到最大程度的区域中。在这样的

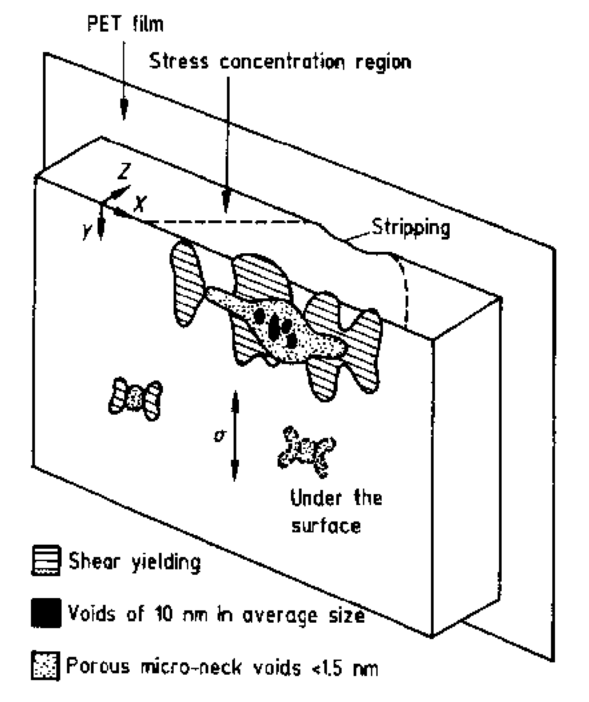


图 15-12 在 PET 厚膜基底上的 PC 薄膜被拉伸形变时其中的剪切屈服和银纹化的示意图

条件下孔洞能生长至直径为10nm。Wyzgoski 和 Yeh(1974)在更早些时候也已观察到相似的结果。这里我们注意到裂缝或微缺陷在引发微颈缩中起着关键性的作用。我们也注意到局部的剪切塑性是 Argon 和其合作者所提出的银纹引发模型的主要机理,这将在下一节讨论。Wellinghoff 和 Baer 的观察结果与 Argon 的模型一致。Kausch 则提出另一种机理,该机理并不要求发生局部的剪切塑性,也将在下节中讨论。

15.2.3.2 银纹化的力学判据

• p. 713 •

已经提出了银纹化的几个力学判据,归纳如下:

(1)**临界应力判据**:该判据规定当拉伸应力达到某一值 σ_c 时,就发生银纹化。在一个拉力恒定的实验即蠕变实验中,临界应力可以用光学方法测量。实际上银纹化应力依赖于应变速率和温度,也受分子取向和周围环境的影响。因此该判据只是在宏观上和经验上有用。

(2)**临界应变判据**:该判据规定的是当拉伸应变达到某一值 ε_c 时即发生银纹化。临界应变可以通过以下两种方式中的一种来获得,其一是观察一个浸入化学介质中(或空气中),固定在具有四分之一椭圆形状的夹具上的试样中的银纹化过程,或者通过试样在化学介质中的弯曲实验来获得。临界应变判据也是宏观的和经验的。不过可用该判据来解释为什么即使应力逐渐被弛豫后还会发生银纹化(Bernier 和 Kambour,1968)。

(3)**以断裂力学参数为基础的判据**:该判据主要对裂缝尖端发生的银纹化现象有用,它可以通过测量银纹化出现的临界应力强度 K_{craze} 或应变能释放速率 g_{craze} 来得到。另外 K_{craze} 和 g_{craze} 有时用作测定银纹生长速率的参数(Andrews 和 Bevan,1972)。

(4)**膨胀应力判据**:该判据规定银纹化的力学判据应当包括膨胀应力分量,因为在银纹内如果发生成孔作用就要求有膨胀应力分量。Sternstein 和其合作者(Sternstein 和 Meyers,1974;Sternstein 等,1963)认为聚合物的链段可动性会由于膨胀应力而增加,这种激活的可动性在某一点会引起成孔作用并使分子链段沿最大应力方向取向,结果形成特征性的结构。该判据可表达为

$$\sigma_b = A + \frac{B}{I_1} \tag{15-1}$$

式中 σ_b 是银纹中使微纤取向所要求的应力或应力分量(偏压)。I_1 是第一应力不变量。$I_1=\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3>0$,此处 $\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3$ 分别是主应力,A 和 B 是依赖于温度的常数。

在等式(15-1)中,$I_1=3p>0$(此处 p 是流体静压力或平均应力)成为银纹化的一个判据。在平面应力条件下($\sigma_1>\sigma_2,\sigma_3=0$),$\sigma_b=\sigma_1-\sigma_2$,上述等式就成为

$$\sigma_1 - \sigma_2 = A + \frac{B}{\sigma_1 + \sigma_2} \tag{15-2}$$

• p. 714 •

PMMA 在扭转-拉伸应力条件下所得到的银纹化和剪切屈服的区域如图 15-13 所示。可以看到有极好的一致性。然而在等式(15-2)所表达的判据中有一个难点,这就是 $\sigma_b=\sigma_1-\sigma_2$,事实上是与剪切应力成比例的,应变方向是最大剪切应力的方向。不过至今银纹都是在垂直于最大主应力的方向上生长的。因此 Sternstein 自己提出的这一判据明显地不

能解释正应力屈服现象。

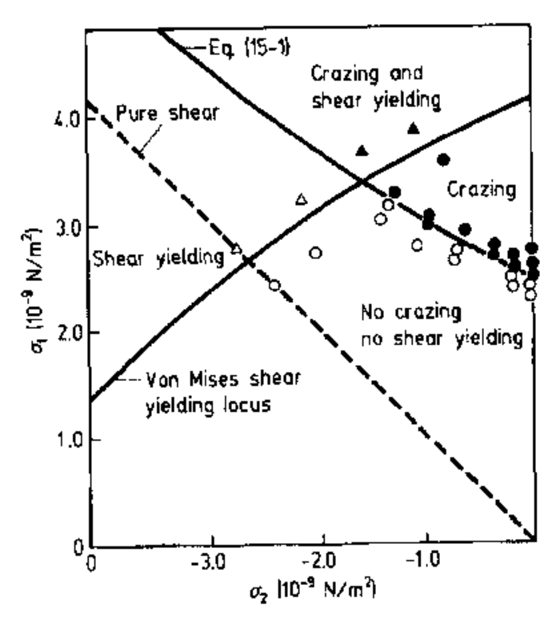


图 15-13 双轴应力状态对 PMMA 的形变模式的影响(Sternstein 和 Meyers,1974)。(○)无银纹化或剪切屈服;(●)仅有银纹化;(△)仅有剪切屈服;(▲)有剪切屈服和银纹化,温度为 60 C

Sternstein 提出的银纹化判据进一步受到了 Breuer(1979,1985)的批评。他指出这一判据不能在主应力空间内得出一个有意义的破坏表面或是在八面应力图中产生一条有意义的曲线。因此它的有效性仅限于平面应力的情形。Breuer 认为该判据仅对描述表面银纹才有用。

考虑到这些困难,Oxborough 和 Bowden (1973,1974)对 PS 在拉伸-压缩象限($\sigma_3=0$)中进行了实验。他们发现数据能满足下列形式的等式

$$\sigma_1 - \nu\sigma_2 = \frac{A}{\sigma_1 + \sigma_2} + B \qquad (15\text{-}3)$$

式中 ν 是泊松比,A 和 B 是依赖于温度和时间的常数。由于 $\sigma_1 - \nu\sigma_2 = E\varepsilon_1$,Oxborough 和 Bowden 提出银纹判据可以写作

$$\varepsilon_c = X' + \frac{Y'}{I_1} \qquad (15\text{-}4)$$

虽然在平面应力下等式(15-4)与 Sternstein 提出的有相同的形式(图 15-13)。但这里的物理本质更明确,亦即它是一个临界应变判据。而且应变方向垂直于银纹平面,这与实验所观察到的是一致的。该判据的另一优点是它是三维的。然而应当注意到 Breuer(1979)也曾反对这个判据,因为临界应变判据不能用惟一的一个三维破坏边界来定义。

依据膨胀应力引起成孔作用是银纹化的主因这一同样的假设,Gent(1970,1973)提出了一个十分不同的判据。在该判据中,对于试验温度的范围而言,膨胀应力降低材料的玻璃化转变温度。他进一步提出这是从玻璃态向橡胶态的转变,使成孔作用变为可能。银纹化的膨胀应力 p_c 由下式给出

$$p_c = \beta(T'_g - T),\ \beta = \frac{\alpha_r - \alpha_g}{c_r - c_g} \qquad (15\text{-}5)$$

• p. 715 •

式中 α_g 和 α_r 分别是玻璃态和橡胶态的热膨胀系数。c_g 和 c_r 分别是两个态的压缩系数。在普通聚合物中 β 大约为 5MPa · C^{-1}.因此对于玻璃化转变温度在 100~150 C之间的材料,p_c 在 400~500MPa 的范围内。按照 Gent 提出的判据,如果在材料上加一个 400~600MPa 的外部流体静压则银纹化会被抑制。这样的实验已由 Ishikawa 和 Narisawa (1983)完成。他们的实验数据在图 15-14 中给出,表明在低得多的压力下银纹化就能被排除。这一观察结果与等式(15-5)计算出的值明显不一致。

Argon 和其合作者(Argon,1974;Argon 等,1977;Argon 和 Hannoosh,1977)提出由于力学应力导致链断裂,可以在材料中先发生直径约为 10nm 的孔洞。他们的假设是基于

Zhurkov* (Zhurkov 等,1969b)的 SAXS 结果。而且他注意到成孔是一个有应力依赖性的动力学过程,他假设成孔速度依赖于温度并服从 Arrhenius 等式。这就是微成孔速率 $\dot{\beta}$ 可用下式表达

$$\dot{\beta}=\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}t}=\dot{\beta}_0\exp\left[-\frac{\Delta G(\tau,p)}{kT}\right] \tag{15-6}$$

式中 $\dot{\beta}_0$ 是一个常数,$\Delta G(\tau、p)$ 是活化焓,T 是温度,K 是玻尔兹曼常数。ΔG 依赖于膨胀应力 p 和八面剪切应力 τ。因此微孔的数目随时间成线性增加,在 t 时间以后

$$\beta=\dot{\beta}_0 t\exp\left[-\frac{\Delta G(\tau,p)}{kT}\right] \tag{15-7}$$

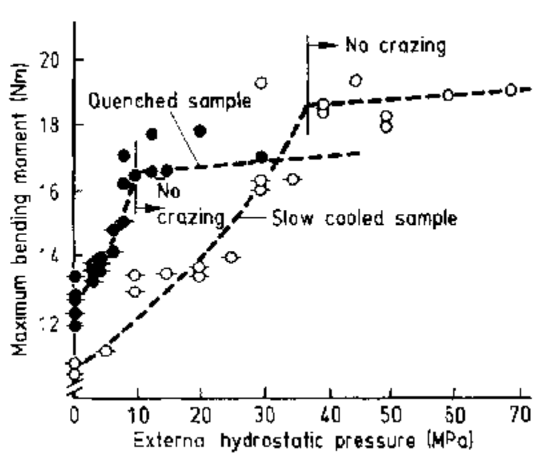


图 15-14 在 23℃下外部流体静压对 PC 中内部银纹化的影响。当加的压力足够高银纹化就被完全抑制

相应地一旦在材料中孔洞的体积分数达到某一值,这些微孔洞(如图 15-15 中用一半径为 r 的圆表示)将塑性地膨胀它们自己,因为它们在周围区域内卸载弹性应力。假设一个材料会发生应变硬化,它在屈服以后的特征行为可用下式表达

$$\sigma_Y' = \sigma_Y + A\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right) \tag{15-8}$$

· p. 716 ·

式中 σ_Y 代表单轴屈服应力,λ 是拉伸比,A 是一个常数。根据 Mises 判据,在径向的应力可用通过求解平衡态的等式来得到,该等式给出了这些微孔洞塑性膨胀并转变为银纹核所需的应力 p

$$p=\frac{2\sigma_Y}{3}\left[\ln\left(\frac{1}{\beta}\right)+\frac{A(1-\beta_i)}{\sigma_Y(1-\beta)}(\beta-\beta_i)\right] \tag{15-9}$$

图 15-15 Argon 的银纹引发模型假设微孔洞塑性膨胀(Argon 等,1977)

如图 15-15 中所定义的那样如果微孔洞的平均直径为 a,微孔洞之间的平均距离为 b,则微孔洞的体积分数 $\beta=(a/b)^3$。β_i 是微孔洞在塑性膨胀的瞬间的起始体积分数。在没有应变硬化的情形中等式(15-9)能被简化成

$$p=\frac{2\sigma_Y}{3}\ln\left(\frac{1}{\beta}\right) \tag{15-10}$$

实际上当材料接近于屈服的状态,银纹成核所需的实际膨胀应力要比由等式(15-10)所估计的值低得多(Argon 和 Hannoosh,1977)。一旦它们达到某一尺寸,在起始阶段已经被均匀膨胀的核将在垂直于拉伸应力轴的方向上优先发生形变,因为在该方向上应

*从所描述的实验条件看 Zhurkov 或许检测了已形成的银纹的散射,而不是由银纹核来的散射。最近 Kramer 等从同步加速器辐射的结果并未发现先兆成孔的证据

力集中较大。微纤取向作用也将变得更早。银纹总的形状将变为扁的，并在垂直方向上生长。Argon 判据是相当复杂的，因为要用它来预言时必须要确定很多个参数。然而它是第一个对银纹化的时间依赖性给出解释的理论。另外，因周围的应力被弹性地卸载而导致孔洞能塑性膨胀这个概念是以对延性金属材料中孔洞膨胀的观察为依据的。这两种情形之间的差别在于另外的机理，对于聚合物的情形，在哪方面来说孔洞都不会演变成一个多孔的斑点而是通过集体的应变成为银纹。由于高分子量聚合物有强的应变硬化能力，这一机理是可能的。

Kausch 提出了一个引发机理，它与 Argon 的相似，但不需要用塑性概念(Kausch，1976)。该模型考虑了分子结构、链刚性、构象变化和分子间的相互作用。提出引发过程(如图 15-16 所示)与下列三个按顺序的步骤一致：

(1)在低缠结区内分子线团解内聚(图 15-16 中的 B_1)形成不稳定的微孔，也就是说这些微孔可因弹性应变而崩塌。

(2)相邻缠结得较紧的分子线团的滞后弹性形变(B_2)。

(3)应变向相邻线团传递使微孔变得稳定。

通过维持或增加负载，微孔合并同时留下微纤联结相对的银纹表面。

Narisawa 及其合作者(Ishikawa 等，1977；Narisawa 等，1980a)认为成孔作用的原因更简单。他们提出在银纹化之前由于一些类型的剪切屈服必然先有成孔作用。例如，如果在一个材料的缺口的前面发生屈服，围绕屈服区的弹性区会使塑性剪切屈服应力上升。如果它发生在一个足够厚的试样中(平面应变状态)，在屈服区的前头将有一个大的膨胀力导

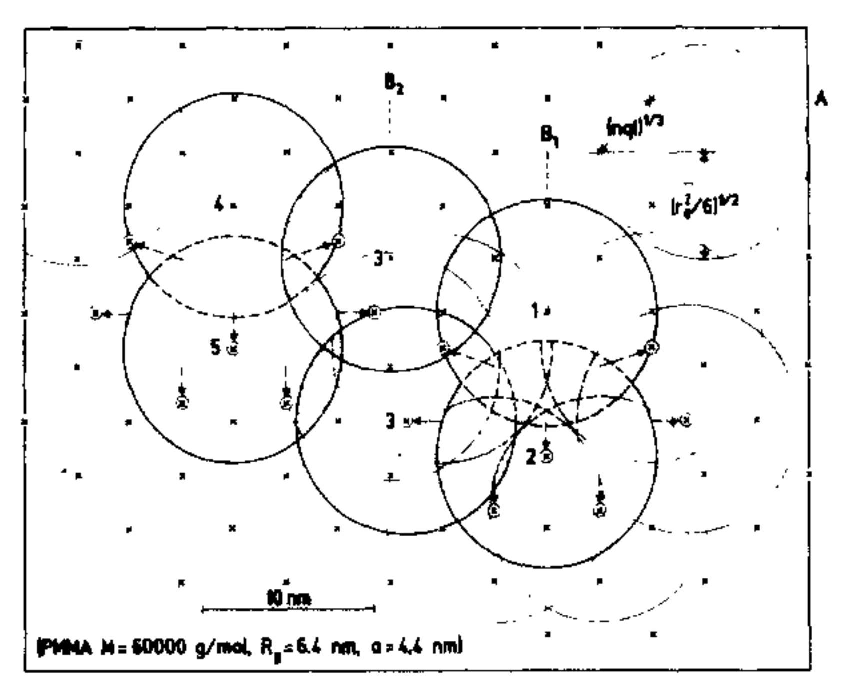


图 15-16　银纹引发和微纤形成的 Kausch 模型，假设在弹性应变区 A 内存在着一些 B 区，在这些区内分子线团 1 和 2 并没有充分相互穿插。B_1 因而是可能成核的部位。B_2 是分子线团 3 充分互穿的区域。在 B_1 中的应力传递到 B_2。这一过程连续扩展到周围的区域(Kausch，1976)

致引发微孔(详细地计算该膨胀应力可参考 Hill 的滑移线场理论,它将在延性断裂那一节中介绍)。

· p. 717 ·

到目前为止所提出的大多数判据只适用于表面上的银纹化现象。在这些判据中隐含着膨胀应力的影响。然而由于在材料最外面的表面上膨胀应力在物理上不存在,实验观察似乎与大多数所提出的判据是矛盾的。但是如果考虑到在表面上存在的裂缝或缺陷就是一些小的缺口,则仍能获得膨胀应力。因为在试样表面上裂缝或缺口的前部首先会发生局部的剪切屈服。如果前部的半径足够小,以至于在试样内侧能产生一个三轴应力场,则这个应力场会诱导一个应力集中,最终导致成孔作用。如果我们考虑到剪切屈服是先于成孔作用的一个动力学过程,银纹化的时间依赖性也可据此作出解释。

15.2.3.3 银纹化和环境

· p. 718 ·

在有机液体的影响下银纹化可以被明显的加速。从银纹化机理的角度来看,环境液体的影响可以分为两类:(1)环境液体促进先于银纹化的剪切屈服过程,也促进银纹中的微纤取向过程;(2)环境液体降低成孔作用的表面能。第一类描述了由于吸收作用,环境液体如同一个增塑剂。一般来讲聚合物会因吸收了化学液体发生溶胀而使其玻璃化温度降低;因此与未溶胀的情形相比分子链段可以在较低的应力下运动。图 15-17 所示的是 PS 在几种化学液体中到达平衡溶胀后 T_g 的降低对银纹化的临界应变 ε_c 作图(Kambour 等,1973)。事先用氯代苯增塑的 PS 的 ε_c 也在同一个图中表示出来。结果清楚地表明不管是用什么方法来溶胀试样,T_g 的降低将对银纹化有同等的影响。对 PS 以外的其它材料研究也已经表明加速银纹化是由于溶胀使 T_g 降低以及材料和化学液体之间的相互作用的联合影响。裂缝尖端的银纹化也表现出完全相同的行为。

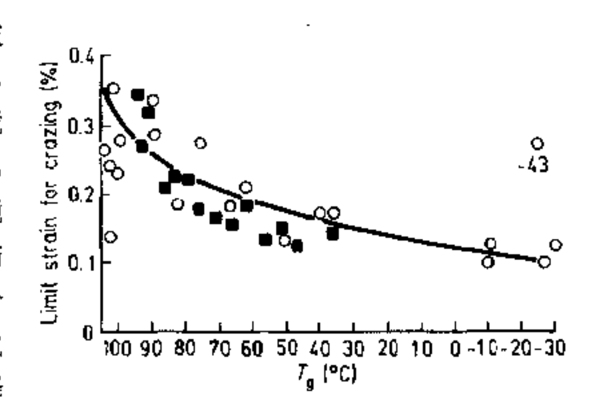


图 15-17 PS 的 T_g 因吸收溶剂而降低以及它对银纹化临界应变的影响(Kambour 等,1973)。(○)在不同化学溶剂中溶胀的试样;(■)PS-二氯代苯混合后在空气中拉伸

使一个材料到达溶胀平衡态要花很长的时间;而且要同时测量 T_g 也有困难。对于那些吸收速率缓慢的化学液体,要到达平衡态所需的时间特别长。因此为了评价由化学液体引起的加速银纹化,用溶度参数(SP)来定量材料和化学液体之间的相互作用比较方便。溶度参数常用 δ 标记,$\delta=\sqrt{CED}$,CED 是材料或溶剂的内聚能密度。

· p. 719 ·

图 15-18 描绘了 SP 值和临界银纹化应变 ε_c 之间的关系。聚合物的 SP 和溶剂的 SP 值分别用 δ_p 和 δ_s。当 δ_p 接近等于 δ_s 时,聚合物将易溶于液体中,如果不溶解则将剧烈地开裂。随着 δ_p 和 δ_s 之间的差值增加,开始发生银纹化,ε_c 也将增加,化学-加速银纹化的效应明显变小。图 15-18 中所描绘的关系对于非极性材料和非极性溶液的情形特别有用。然

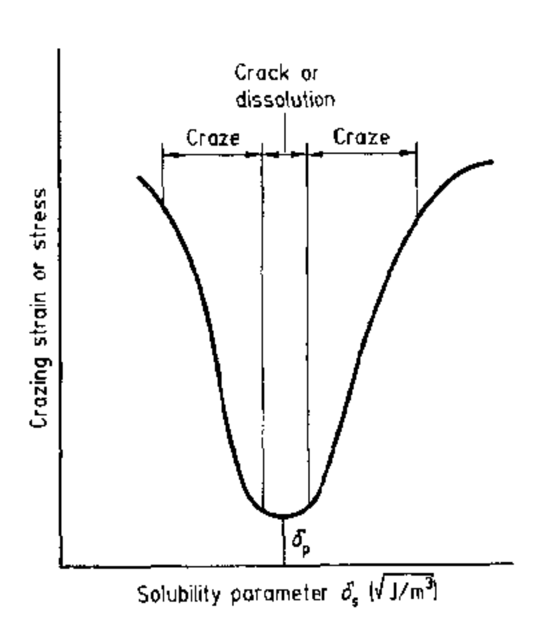


图 15-18　聚合物的临界银纹化应变与溶剂的溶度参数 SP 之间的关系图

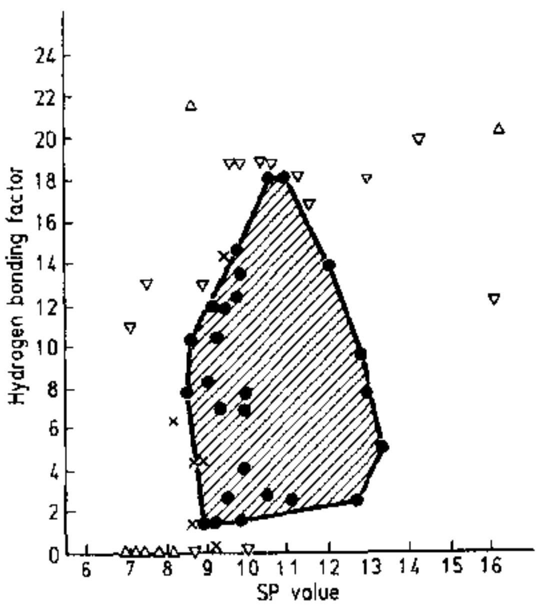


图 15-19　氢键参数和 SP 对 PMMA 的银纹化行为的综合影响(Vincent 和 Raha,1972)。(●)不溶解,(×)开裂,(▽)小的银纹化 ε_c,(△)大的银纹化 ε_c

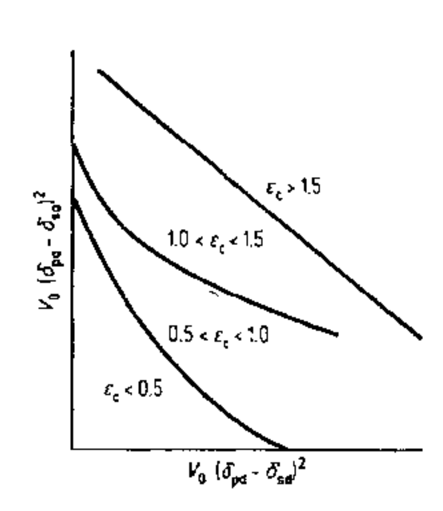


图 15-20　极性聚合物(PC)-极性溶剂体系的银纹化应变图(Jacques 和 Wyzgoski,1979)

而对于有极性或有氢键的情形则存在着不同的关系。例如图 15-19 是一个二维图,是用极性聚合物 PMMA 的氢键参数和溶度参数 SP 值来表达溶剂的银纹化能力(Vincent 和 Raha,1972)。若溶度参数值包含有色散力、极性还有氢键的贡献,则可分别标记为 δ_d,δ_a 和 δ_h,因此考虑有效的总溶度参数 δ_t 是有用的(Henry,1974)

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_a^2 + \delta_h^2 \qquad (15\text{-}11)$$

我们也需要考虑从这些组分的每一个而来的焓的贡献,它比例于

$$V_0(\delta_p - \delta_s)^2 \qquad (15\text{-}12)$$

此处 V_0 是溶剂的摩尔体积。对于极性聚合物而言已经有人提出(Jacques 和 Wyzgoshi,1979)应当分别考虑由色散而来的贡献 δ_d 和由极性而来的贡献 δ_a,将它们表达为 $V_0(\delta_{pd}-\delta_{sd})^2$ 和 $V_0(\delta_{pa}-\delta_{sa})^2$,在一个二维图中得到与这些参数有关的清楚的 ε_c 分布图,如图 15-20 所示。

• p. 720 •

已经发现银纹化不仅能被活性化学溶液加速,而且也能被在冷冻温度下的诸如氮、氧和二氧化碳气体介质加速(Brown,1973)。另外流体静压力能推迟材料中的银纹化,但是用于提供流体静压的流体例如硅油(通常认为与聚合物没有相互作用)在足够高的压力下能在材料表面上产生银纹(Matsushige 等,1975)。因此以前所报道的叠加流体静压的一些

力学实验结果可能有一些人为的因素。所产生的银纹的结构也依赖于环境本身。一个材料和一个能明显降低 T_g 的环境介质结合起来将会导致孔洞的体积分数增大(Yaffe 和 Kramer,1984)。

15.2.3.4 银纹化和聚合物结构

分子结构对银纹化行为的影响是极为有趣的,Kramer 和其合作者已经从分子缠结的角度进行了详细的说明。分子间的相互作用导致了类似网状的行为,这就是缠结。虽然他们并没有说明化学结构与缠结之间的直接关系,但由他们提出的微观模型很直观,而且与实验观察一致。在 Kramer 自己写的两个综述(Kramer,1983;Kramer 和 Berger,1990)中清楚地阐述了该模型。由于篇幅所限这里及后面的一节中仅概述这一模型中涉及分子缠结的部分。读者若对更多细节或模型的其它方面有兴趣,可参阅综述及其中引用的原始文献。

Kramer 模型的要点是:要产生稳定的银纹,必须要有分子缠结。因此一个稳定的银纹的形变能够与缠结点之间的分子链段的形变相联系起来。分子量足够高的聚合物在熔融态中发生相互作用,熔体如同一个橡胶网,其橡胶态平台段的模量 G_N 与缠结分子量 M_e 的关系如下式:

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N} \tag{15-13}$$

式中 ρ 是密度,在这样一个网络中缠结点之间链的密度(ν_e)

$$\nu_e = \rho \frac{N_A}{M_e} \tag{15-14}$$

此处 N_A 是 Avogadro 常数。缠结点之间的伸直长度(仿形长度)(l_e)

$$l_e = l_0 \frac{M_e}{M_0} \tag{15-15}$$

l_0 是重复单元的长度,M_0 是每一个重复单元的分子量。如果聚合物链可用高斯线团处理,则缠结点之间的平均距离(d)

$$d = C(M_e)^{1/2} \tag{15-16}$$

C 是常数。通过以上这些定义可以很清楚,缠结点之间的链可拉伸的最大程度(λ_{max})

$$\lambda_{max} = \frac{l_e}{d} \tag{15-17}$$

银纹微纤的实际伸长 λ 可以从薄的聚合物膜中形成银纹的透射显微图上,由光密度测定计算得到。很多聚合物和共混物的实验结果对理论的 λ_{max} 作图示于图 15-21 中。这些结果表明 λ 的一般趋势与计算的 λ_{max} 很一致,在 λ 比较高时出现的偏差,Kramer 认为是由于链断裂,这一过程将在下节中考虑。随着缠结密度增加(亦即 λ_{max} 变小)聚合物倾向于通过剪切屈服而形变(在低于 T_g 的温度区),因为在银纹尖端的银纹化应力增加,超过了材料的剪切屈服强度。当缠结密度改变使剪切屈服相对于银纹化来说更为容易时,银纹就向剪切屈服转变,这也是容易理解的。对于一系列相容的聚苯乙烯和聚苯醚(PPO)共混物,当 PPO 的分数增加时就转变为剪切屈服,已经证明这是由于平均缠结密度逐渐增加而导致的(Donald 和 Kramer,1982)。

· p. 721 ·

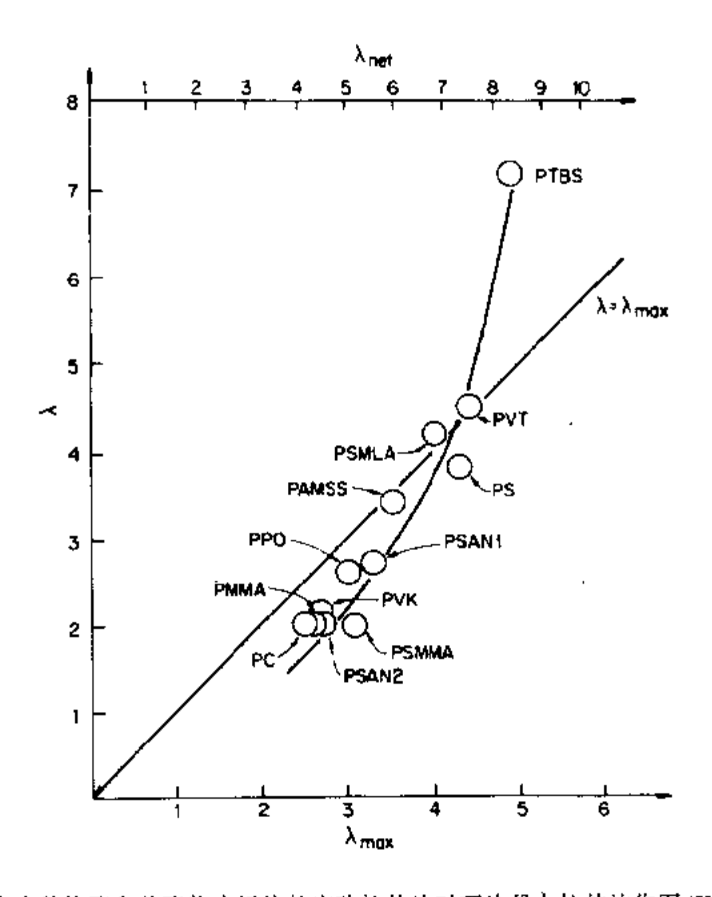


图 15-21 在多种均聚和共聚物中银纹的实验拉伸比对理论最大拉伸比作图(Kramer,1983)

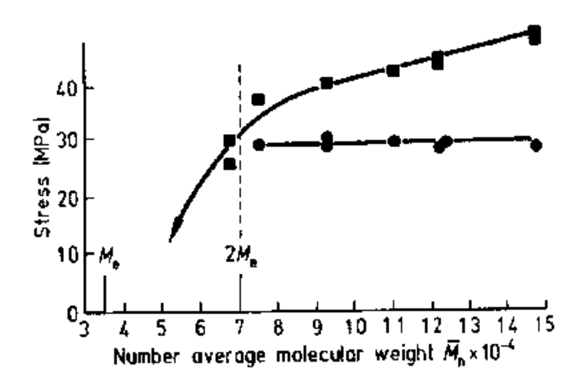


图 15-22 PS 的银纹化和断裂应力的分子量依赖性。(Fellers 和 Kee,1974)。(■)断裂应力,(●)银纹化应力

15.2.3.5 分子量的影响

因为缠结在银纹的形变中十分重要,分子量强烈影响银纹的数目和构造就并不奇怪了。分子量低,银纹的宽度和长度大,但它们的数目密度低。在这样的银纹中微纤的数目也少(Brady 和 Yeh,1973)。相反,分子量高,有很多薄银纹产生(Sato,1965;Fellers 和 Kee,1974;Rudd,1973)。通常认为分子量较高有更多的链缠结,在银纹内形成微纤更困难。因而可以期望随分子量增加,银纹化应力增加。尽管如此,对 PS 表面银纹的考察表明只要 $\bar{M}_n > 2M_e$(图 15-22)就没有分子量依赖性。当 $\bar{M}_n < 2M_e$ 观察不到银纹,仅发生加载诱导断裂。在发生银纹化的地方,破坏从这些银纹开始,破坏应力随分子量增加而增加。这意味着拉开微纤达到它的临界应变所需的应力随分子量而增加。

· p. 722 ·

分子量和缠结密度的影响能扩展到化学交联聚合物的情形。如果一个线形聚合物逐

渐被交联，形变模式会逐渐从银纹化转至剪切屈服(Henkee 和 Kramer，1984；Glad，1986；Berger 和 Kramer，1988)。如果 $\overline{M}_n > 2M_e$ 则银纹化应力不依赖于分子量，这一事实意味着银纹化并不伴随着任何大尺寸的链段运动，与上节中 Kramer 提出的模型一致。这一观察的重要推论是银纹的生长必定主要是通过从未银纹化的周围材料中拉出新鲜的链，一旦接近 λ_{max} 就进入银纹中。有关银纹生长的讨论是下一节的题目。

15.2.4 银纹化：生长和理论

15.2.4.1 银纹生长的一般特征

银纹的长度和厚度随加载时间而增加。图 15-23 中对 PMMA 的结果作了表示(Kramer 等，1978)。由于厚化过程最终导致断裂，这一过程将在后面一节中与银纹断裂一起讨论。在本节中我们着眼于银纹生长的一些综合特征，特别是在纵方向上的。除非另外指出，本节中所讲的生长速率是指纵向的生长速率。

· p. 723 ·

表面银纹并不是无限连续生长的，它们的尺寸随时间消逝接近一个平衡值。已经发现银纹逐渐演变成有一定的长度/厚度比(Verheulpen-Heymans，1979)。银纹的生长行为与它们周围特别是生长中的银纹尖端附近的应力状态有关。因此可以料想，表面银纹的应力状态与裂缝尖端银纹的应力状态是很不同的。图 15-24 表示在含有一个孔洞或一个刚性圆柱体的 PC 试样中银纹的逐渐发展。为了把银纹的生长与应力的方向联系起来，在图中已标出了最大主应力方向。很明显银纹在垂直于主应力的方向上生长(Miltz 等，1978)。对 PMMA(Wang 等，1971)和 PS(Sternstein 等，1963)也得到了相同的结果。

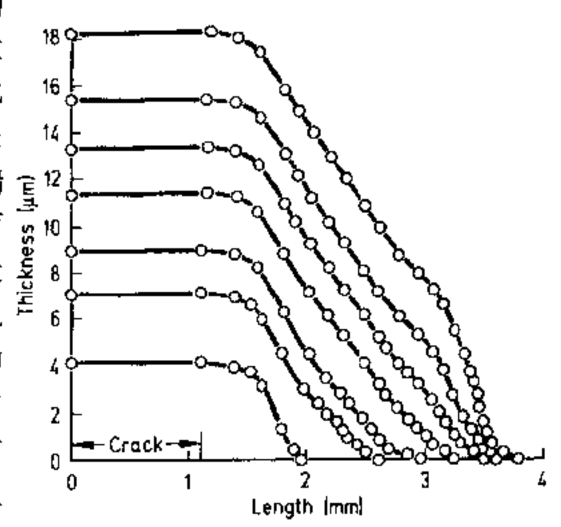


图 15-23 在 PMMA 中裂缝尖端的银纹的长度和厚度的生长(Kramer 等，1978)

从这些结果似乎足可以简单地下结论：银纹在垂直于最大主应力的方向上生长。然而在各向同性材料中最大主应力方向与最大应变方向相一致，要区别究竟哪一个与银纹的生长方向有关是不可能的。为了澄清这个问题，用分子链在某一方向有取向的各向异性试样在不同的方向上进行拉伸试验，来判定是主应力还是主应变方向与银纹的生长有关。图 15-25 给出了其中一个实验的结果(Beardmore 和 Rabinowitz，1975)，它表明银纹并不一定沿垂直于主应力的方向生长。在垂直于最大应变方向上生长的银纹如果其尖端遇到剪切形变带(图 15-26)则停止生长或沿不同的方向亦即沿剪切形变带的方向继续生长。

· p. 724 ·

我们现在简单考虑银纹在厚度方向的生长动力学。在恒定负载下 PC 的表面银纹厚度增加的时间依赖性如图 15 27 所示(Verheulpen-Heymans，1979)。提出银纹在厚度方向

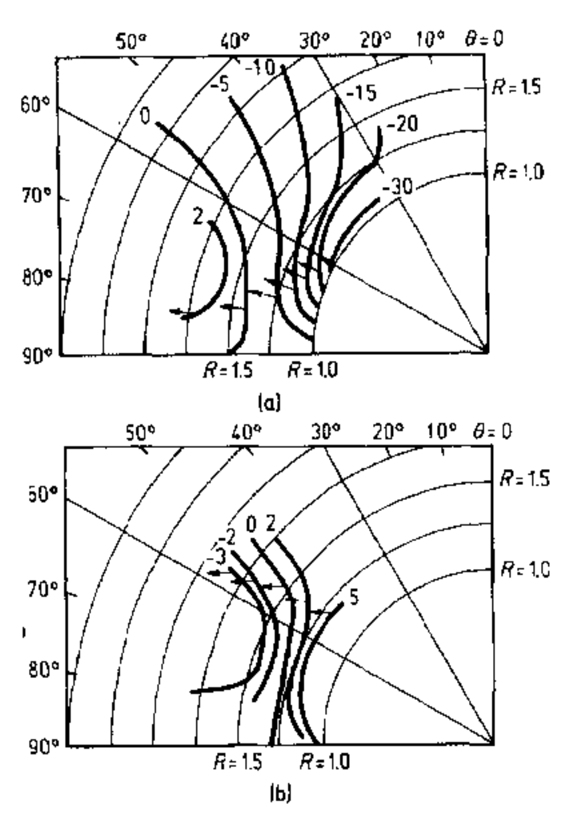


图 15-24 PC 中主应力方向和银纹的生长方向 (a)试样中有一个孔，(b)试样中有一个刚性圆柱。R 是孔或刚性圆柱的半径(Miltz 等，1978)

生长的两种可能的机理：(1)银纹微纤的蠕变；(2)在银纹界面区中的未银纹化物质逐渐转变成微纤。虽然动力学认为银纹微纤的蠕变是主要的(Verheulpen-Heymans 和 Bauwens，1976b)，但是对表面银纹和裂缝尖端银纹两者结构的电镜观察更倾向于第二种机理(Chan 等，1981；Donald 等，1981；Lauterwasser 和 Kramer，1979；Trent 等，1981)。另一方面银纹中的微纤首先是被拉伸，然后由于缠结而稳定；不过由于进一步的取向，诱发应变硬化，使这个过程变得更困难。结果在微纤两端的物质必然被拉出以弛豫应力直到它最后接近于一个新的平衡态。图 15-28 表示 PS 中裂缝尖端银纹的微纤的拉伸比与其应力的变化。在该图中远离裂缝尖端的银纹厚度增加并不伴随着拉伸比的增加。这与 Kramer 及其合作者提出的缠结模型是一致的(Kramer，1983)。

• p. 725 •

表面银纹在纵向的生长与时间成比例(情形 1)，或与时间的对数成比例(情形 2)。在情形 1 中对室温下 PS 的表面银纹观察结果表明除了最初始的时期以外，银纹的生长速率可以用下式表达(Sauer 和 Hsiao，1953)

$$\frac{dl_c}{dt} = \frac{1}{m}(\sigma - \sigma_c) \qquad (15\text{-}18)$$

式中 m 是一常数，σ_c 是银纹生长的临界应力，其值与银纹化应力很接近。

对于 PS 和 PMMA 在室温或低于室温下的银纹化，其银纹的生长行为已从微观角度进行了研究(Argon 和 Salama，1977)。在情形 2 中按照银纹长度比例于时间的对数这一概念，可表达为

$$l_c = k\log t \qquad (15\text{-}19)$$

或

$$\frac{dl_c}{dt} = \frac{k}{t} \qquad (15\text{-}20)$$

等式(15-20)表示生长速率随时间而减小。

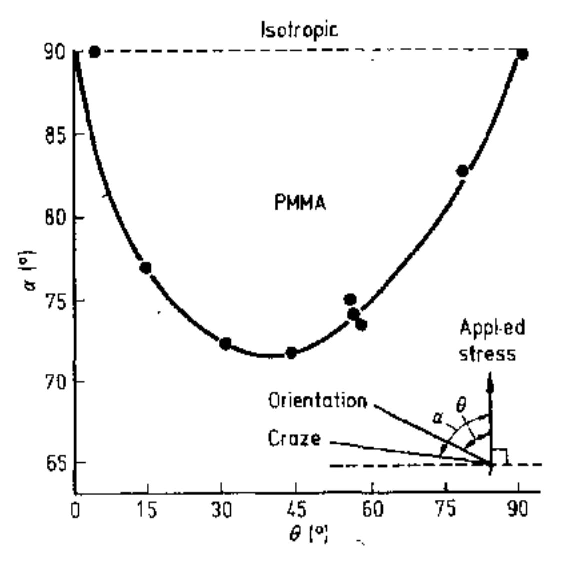


图 15-25 相对于应力轴的取向对银纹方向的影响(Beardmore 和 Rabinowitz，1975)。α 是拉伸方向和银纹平面的夹角，θ 是取向方向和拉伸方向的夹角

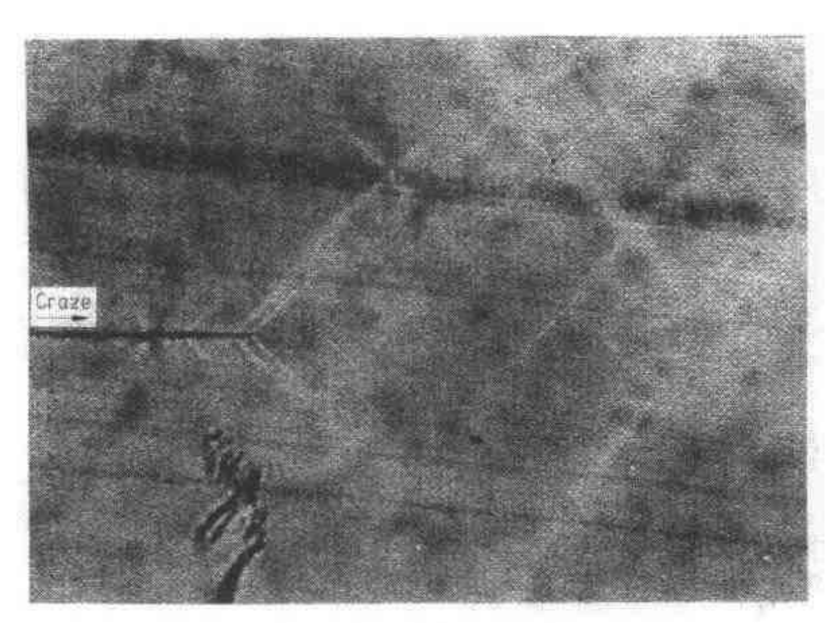


图 15-26　PC 中的一条银纹由于它的前头形成了一对剪切带而停止生长(Narisawa,1982)

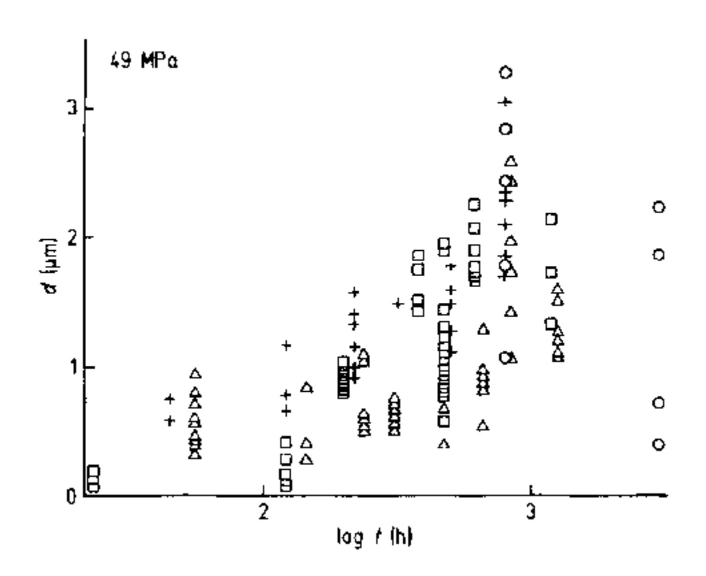


图 15-27　在不同条件下形成的 PC 的表面银纹厚度 d 的时间依赖性。(+)未处理,(△)退火,(○)卸载以后的厚度

这类行为已在 PMMA 中(Regel,1956)和经不同程度增塑的 PC 中(Sato,1966;Verheulpen-Heymans 和 Bauwens,1976a)观察到。k 是依赖于聚合物的种类、增塑程度、应力及温度的常数。

按 Kambour(1973)的观点,银纹的生长速率随时间而减小这一事实是由于在银纹生长时整个试样的蠕变而造成的。就是假设银纹的生长速率与蠕变应变的增加成反比例,则有

$$\frac{\mathrm{d}l_c}{\mathrm{d}t}=\frac{k'}{1+\varepsilon} \tag{15-21}$$

此处 k' 是仅依赖于应力的常数,ε 依赖于应力和时间两者。如果设 $k'=k''e^{\beta\sigma}$ 和 $\varepsilon=Ae^{\alpha\sigma}t^n$,等

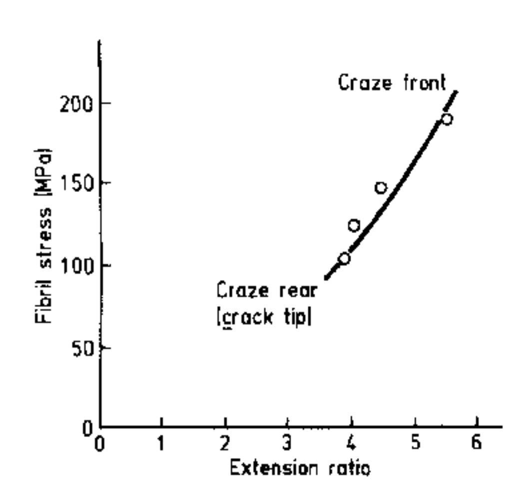


图 15-28 PS 中裂缝尖端的银纹微纤的拉伸比和它们的相关微纤应力(Lauterwasser 和 Kramer,1977)

驱动力。特别是对环境液体中银纹的生长,存在一个临界 K_c,低于它则银纹生长终止。从许多实验结果来看,在这种情形下(忽略最初始的时期)银纹的长度可表达如下(Miltz 等,1978;Marshall 等,1970;Narisawa 和 Kondo,1973;Kitagawa,1972;Kitagawa 和 Motomura,1974,1976;Andrews 和 Levy,1974;El-Hakeem 等,1975):

$$l_c = At^{n'} \qquad (15\text{-}23)$$

式中 n' 是独立于应力强度因子的常数。在多数情形下由于下节中所述的理由,$n' \cong 0.5$ 并与银纹的生长机理有关。

15.2.4.2 裂缝尖端的银纹生长

考虑在液体环境介质中裂缝尖端处的银纹生长,这种情形下总体来说银纹的生长是由应力强度因子 $K_0 = \sigma\sqrt{\pi a_0}$ 来控制的,其中 a_0 是初始裂缝的长度。在煤油中 PMMA 和 PC 中的银纹生长曲线分别见图 15-29中的(a)和(b)。当 $K_0 > K_c$ 生长继续进行直到试样破坏。

Marshall 和其合作者(Marshall 等,1970)对由环境流体导致的银纹生长,依据断裂力学提出了一个简单的机理:

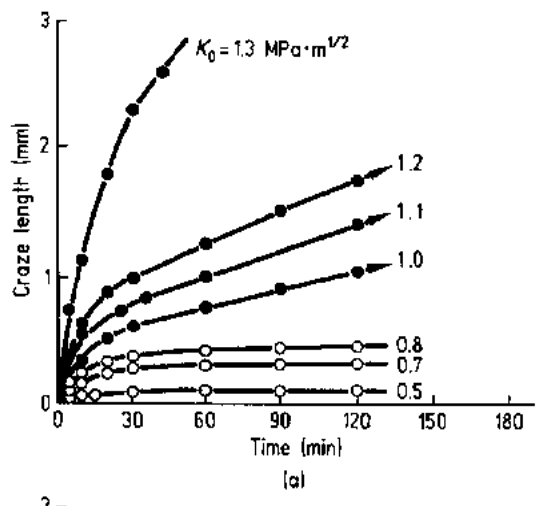
式(15-21)就变成

$$\frac{dl_c}{dt} = \frac{k'' e^{\beta\sigma}}{1 + Ae^{\alpha\sigma}t^n} \qquad (15\text{-}22)$$

· p. 726 ·

式中 A,α 和 n 是由蠕变实验获得的常数。由于在很宽的温度范围内 $\log(1 + Ae^{\alpha\sigma}t^n)$ 可以近似等于 $\log t$,等式(15-22)就降为等式(15-21)。的确,银纹生长速率反比于加载时间这一理由,到目前为止主要实验是在具有足够蠕变的材料中,或在比较容易发生蠕变的条件下完成的。

裂缝尖端银纹的生长可以用应力强度因子作为参数来处理,因为在裂缝尖端的应力是



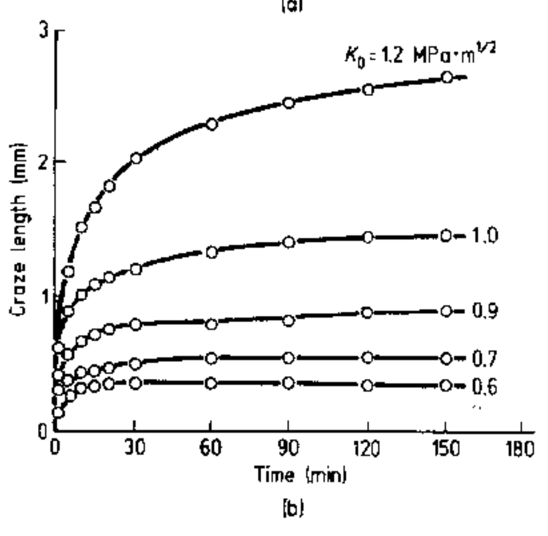


图 15-29 暴露在煤油中,在不同的应力强度因子下银纹长度对时间作图(a)PMMA、(b)PC (Narisawa 和 Kondo,1973)

$$l = Ak_v\sqrt{t} \qquad (15\text{-}24)$$

A 是常数，依赖于流体的粘度和银纹引发所需要的应力。他们认为驱动力是大气压力。

· p. 727 ·

等式(15-24)说明为什么在等式(15-23)中 $n'=0.5$，那就是为什么环境介质的流动速率决定银纹的生长。已经提出了与上述类似的另一个机理，它表明环境介质流入银纹的驱动力是由银纹孔洞尺寸而产生的相当高的毛细管压力(Kramer 和 Bubeck，1978；Krambour 和 Yee，1981)。由于毛细管压力导致的压力梯度要比一个大气压高约 100 倍。因此环境介质通过孔洞流入银纹尖端是非常快的。

15.2.4.3　银纹化的微观机理

流体能流入银纹尖端必定是因为孔洞是互连的。二维的电镜观察结果有时给出这样的印象：银纹生长是由于在其尖端单纯的孔洞成核作用。有人提出成孔的原因是由于膨胀应力使得在银纹尖端的范围内玻璃化温度降低到了试验温度以下(Gent，1970，1973)。而 Argon 等人提出的模型(Argon 和 Salama，1976，1977；也参阅本丛书的第 6 卷第 10 章)见图 15-30，对形成银纹的特征结构和它们的生长提供了更有力的解释。

· p. 728 ·

Argon 模型的基础是人们已知的弯月面不稳定性现象(Saffman 和 Taylor，1958；Fields 和 Ashby，1976)。当空气与液体之间产生一个规则的圆弧表面，或当液体在两个刚性平板之间并把这两个板拉开时，或当液体爬上一个毛细管时都能观察到这个现象。在 Argon 模型中代替液体的是银纹尖端的材料，它们发生了塑性形变。因为不稳定性的程度与界面的表面能有关，当环境液体允许代替空气流进银纹，界面的表面能被降低，同时也有效地促进了弯月面不稳定性。因而 Argon 提出的机理能很好地解释环境的影响。这些圆弧的长周期，l 在液体的情形由粘度和表面能决定，在银纹的情形下则由未发生微纤化的区域的粘弹性特征和界面的表面能决定。在银纹尖端的 l 事实上是微纤之间的间距，按 Argon 的计算对于 PMMA 和 PS，直径为 50nm 的微纤，间距约为 140nm。

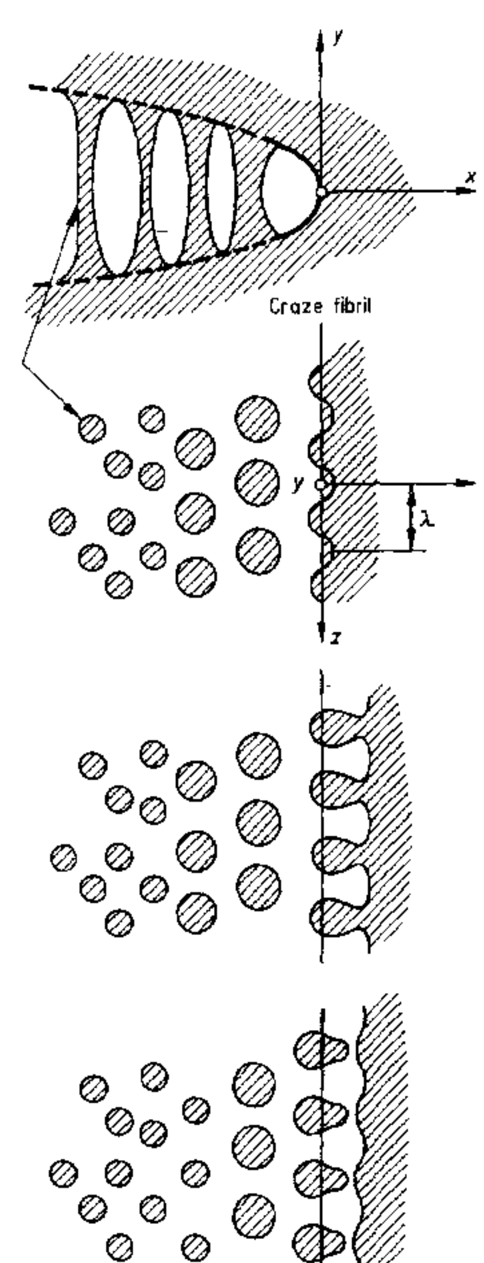


图 15-30　建立在弯月面不稳定性基础上的银纹生长模型(Agon 和 Salama，1977)

Kramer 和其合作者(Chen 等,1981;Donald 和 Kramer,1981)对有不同厚度的 PS 试样中的银纹尖端进行电镜观察发现,在银纹尖端并没有独立的孔洞,也就是说孔洞是互联的。而且以后的作者实际上观察到了在银纹尖端存在由弯月面不稳定性模型预言的孔洞的手指状结构。这些结果导致 Kramer 得出结论:Argon 的微观模型对于银纹的生长或许是最合理的机理(Kramer,1983)。

15.2.5 银纹的力学性质

15.2.5.1 应力-应变行为

银纹中含有约 50%的孔洞但它仍能承受负载,这是因为在加载方向上取向的微纤能承受应力。图 15-31 表示的是从乙醇中取出的 PC 试样中银纹的应力-应变关系(Kambour 和 Kopp,1969)。表明银纹微纤的纵向模量与非银纹化的微纤几乎相同。而且在应变出现急剧地跃变以后应力-应变行为经历一个类似于屈服的过程。从加载以及卸载曲线可以看到银纹中的微纤比未形成银纹材料的延展性要高很多。在银纹中的滞后损耗比在未形成银纹的材料中的要大很多,这也是一个值得注意的事实。对 PS 中的银纹也得到了相似的应力-应变曲线(Hoarse 和 Hull,1972)。然而对 PC 中银纹的应力-应变测量表明,把乙醇从银纹中除去将会使它们收缩,增塑效应一定与在环境液体影响下产生银纹有关。因此从这个实验得到的结果不一定反映银纹经历生长和破坏过程的真实力学行为,特别是在没有环境液体的情况下。

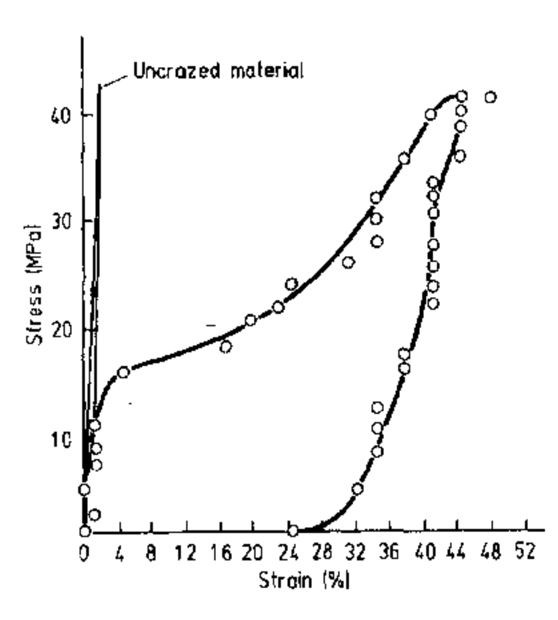


图 15-31 PC 先暴露在乙醇中然后再移出,其中形成的银纹的应力-应变行为。为了比较,也画出了未形成银纹的材料的应力-应变行为

15.2.5.2 银纹的微观力学

• p.729 •

要测量裂缝尖端银纹的位移,其方法之一是干涉条纹法,如图 15-32 所示。对于 PMMA 从干涉图像测得的裂缝尖端银纹位移的分布由图 15-33 给出(Brown 和 Ward,1973;Morgan 和 Ward,1977;Frazer 和 Ward,1978;Weidman 和 Doll,1978;Israel 等,1979;Andrews 和 Levy,1974;Young 和 Beaumont,1976;Shirrer 和 Goett,1980)。对 PS(Kreuz 等,1976),HIPS 和 ABS(Hoffman 和 Richmond,1976;Newmann 和 Williams,1980)及 PC(Pitman 和 Ward,1979;Kambour 和 Miller,1976)也已得到了相似的数据。这些材料中的图像与 Dugdale 模型预言的非常一致。

激光全息干涉测量术是一个非常灵敏的方法,已用它来测量银纹周围的应变分布 $\Delta\varepsilon_y$(Peterson 等,1974;Krenz 等,1976)。图 15-34 说明在 PS 的裂缝尖端银纹中应变的分

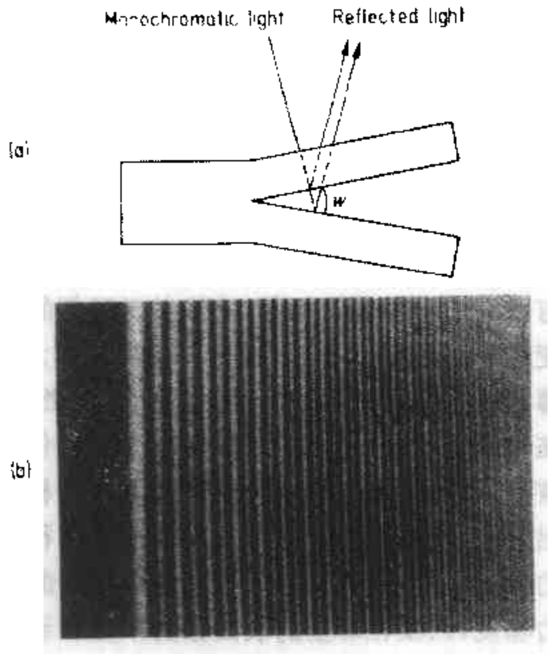


图 15-32 (a)用于测量银纹厚度的干涉技术的示意图。w 是图中所画光线的位置处的银纹厚度。(b)PMMA 中裂缝尖端银纹的干涉条纹图(Doyle，1975)

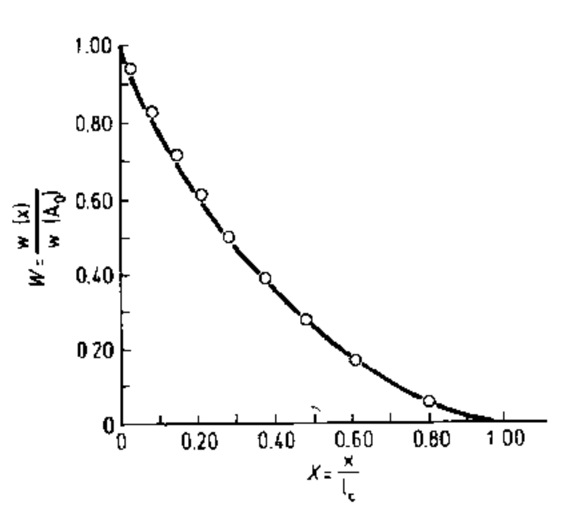


图 15-33 在 PMMA 的一条银纹内由图 15-32 中那样的干涉条纹数据求得的归一化分布。横坐标是沿银纹方向的，相对于银纹长度 l_c 归一化的位置 X。纵坐标是在位置 X 的相对于裂缝尖端的宽度 A_0 归一化的银纹厚度 $W(x)$(Morgan 和 Ward，1977)

布以及从关系式 $\sigma_v = E\varepsilon_v$ 计算得到的相应的应力分布。该图的(a)表示在甲醇中，(b)表示在正庚烷中的银纹化。可以看到两个分布的形状十分不同。在正庚烷中应力剧烈地减小到与裂缝尖端附近的值可以比较。这意味着正庚烷对 PS 中的银纹微纤有明显的增塑效应；在这种情形下的应力分布与 Dugdale 模型所预言的差很多。相反有甲醇存在的情形下应力分布与由 Dugdale 模型预言的偏差很小。其原因是在银纹尖端的应力必须分为两步来计算位移的分布；因此已提出了一个修改的 Dugdale 模型(Graham 等，1976)。

• p. 730 •

沿单个银纹的应力分布可以用傅里叶变换(Lauterwaser 和 Kramer，1979)或者如果沿银纹的应变分布能测定，则也可以用分布位错的方法来计算。Kramer 和其合作者用 TEM 进行这方面的研究很成功(Lauterwasser 和 Kramer，1979)。计算的应力也与从有限元方法得到的进行了比较(Bevan，1982)，虽然后者到目前为止还不能像 Kramer 和其合作者所用的技术那样得到详细的分布图。这些结果表明在银纹的尖端，应力有明显的增加，并与银纹中互相联结的微纤的伸长有关。

15.2.6 银纹增厚和断裂

在足够的时间和应力下银纹最终转变成裂缝。为了解这一转变过程，必须把注意力放在银纹如何变厚直到最终断裂。在前节中已经提出了一些纵向银纹生长的唯象观点。此处讨论银纹增厚的现象学，特别是它们转变成裂缝前的行为。

15.2.6.1 银纹增厚的 Kramer 模型

这里介绍最近 Kramer 和其合作者对银纹生长所提出的模型，因为它与银纹断裂有

直接关系，也因为用它才能解释韧脆转变。

图 15-35 是 Kramer 模型的图解。在这个模型中，银纹增厚是通过银纹界面上一定的层 h 中拉伸出分子物质成为微纤而实现的。层宽度 h 的值可以用 TEM 对装饰有金粒的聚合物薄膜来测定。它随形变而变化，测得的是平均距离。已经观察到活性区 h 是很窄的。与微纤的直径大约相等，并依赖于局部的应变速率和温度。这个实验进一步揭示应力使薄区域 h 内的物质转移，由"流动"变成微纤。在银纹整体变厚时微纤的体积分数(v_f)保持常数，所以拉伸比 λ 也保持常数。从这个模型出发，一个详细的计算包括乘方律流体行为的假设，微纤顶端和孔洞表面顶端之间的压力梯度，以及在那里的表面张力产生银纹微纤流动应力亦即聚合物的银纹化应力，S 近似比例于每单位活性区宽度银纹表面张力 Γ/h 的平方根

$$S = C' \sqrt{\frac{\Gamma}{h}} \qquad (15\text{-}25)$$

和

$$\Gamma = \gamma + \frac{1}{4}\nu d U, \nu = \nu_e = \nu_x \qquad (15\text{-}26)$$

式中 γ 是范德瓦尔斯表面能；U 是主链共价键能；ν_x 是化学交联密度。C' 是依赖于材料的

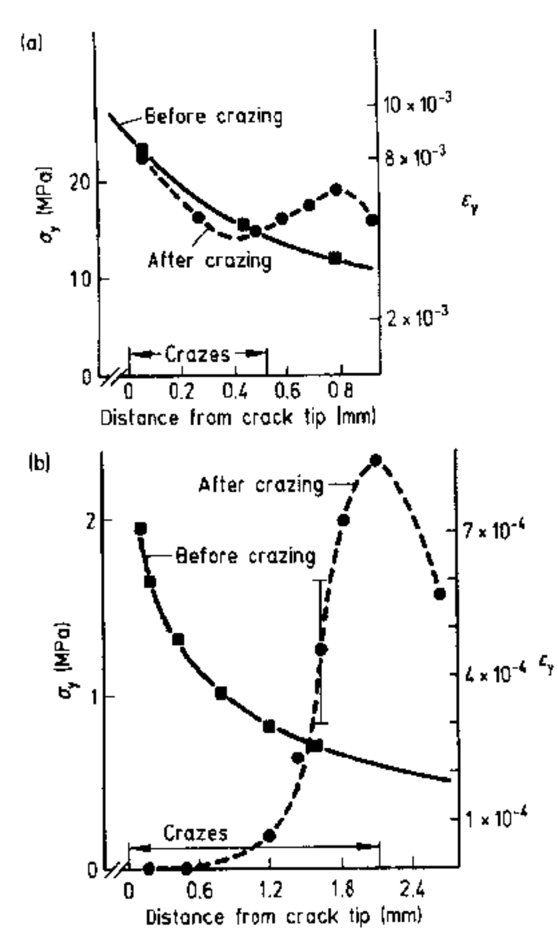


图 15-34 在 PS 中一条裂缝尖端银纹中的应变分布和相应的应力分布。银纹化发生在(a)甲醇中，(b)正庚烷中(Krenz 等，1976)

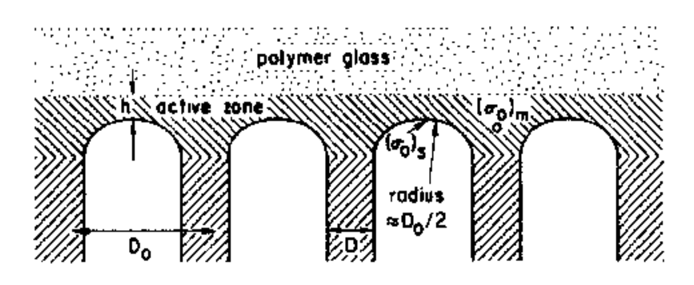


图 15-35 Kramer 模型中银纹-本体聚合物界面的拉伸示意图，流体静张力 $(\sigma_0)_s$ 和 $(\sigma_0)_m$ 形成压力梯度(Kramer 和 Berger，1990)

参数，它对应变速率和温度敏感。该模型使我们了解缠结密度对银纹化应力所起的作用。ν 增加银纹化应力增加。如果银纹生长中包含着链断裂，例如当股束横穿过一个界面，这时第二项就变得重要了。另一方面如果解缠结的动力学非常快而且没有化学交联，则表面张力完全是由于与解缠结有关的范德瓦尔斯力，即，

$$\Gamma = \gamma \qquad (15\text{-}27)$$

Kramer 称它为“范德瓦尔斯银纹化”。要注意由于 Γ/h 这一项是接近银纹表面的能量密度，因此它的平方根是溶度参数。这样等式(15-27)就把银纹化应力与聚合物的溶度参数联系起来了。如果一个溶剂会降低范德瓦尔斯项，那它也降低发生银纹化所需的应力。当然这与溶剂银纹化的实验观察结果是一致的。

以断裂为主的银纹化与范德瓦尔斯银纹化之间的区别的重要后果是使我们了解当化学交联密度增加时，和当温度增加时发生脆性向韧性转变。奇怪的是这些概念也使我们了解在某些聚合物中所观察到的随温度增加而由韧性向脆性的转变。

• p. 731 •

15.2.6.2　韧脆转变

在一般的脆性热塑性塑料中随交联密度的增加发生脆性向韧性的转变，这很容易用上述模型来解释。Kramer 的研究组收集了一些结果示于图 15-36 中以此说明这样的转变。注意这样的结果若要外推到热固性塑料必须十分小心，因为热固性材料由单体开始最终形成具有高交联密度的网络，而并未经过热塑性阶段。交联密度很高的热固性塑料十分脆。Kramer 的结果应当意味着对于缠结密度低的聚合物，用化学交联来增强网络将会使形变模式移至剪切屈服。然而如果交联密度足够高，剪切屈服再一次变得困难，就发生无银纹化的脆性断裂。很清楚在这种情形下断裂机理是以链断裂为主。

• p. 732 •

温度对韧脆转变的影响更为复杂。一般认为聚合物在接近于 T_g 的温度更易发生剪切屈服。因此一个聚合物在低于 T_g 很多的温度下是脆的，当温度接近于 T_g 时将发生脆性向

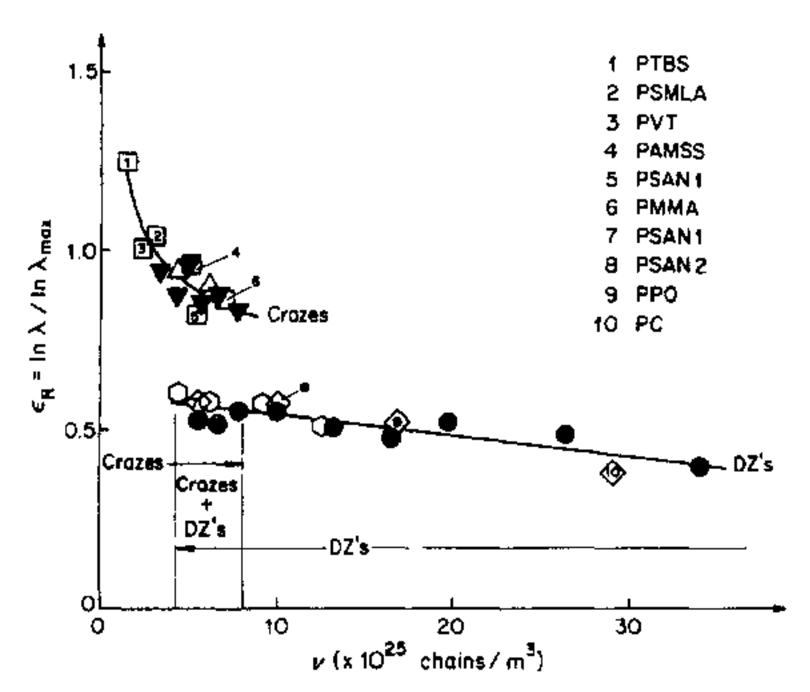


图 15-36　在各种聚合物和共聚物中银纹内和形变区内的真应变率 ε_R 对网络股束密度 $\nu-\nu_e-\nu_x$ 作图。白三角和六方符号代表 PS 和 PPO 的共混物，实心三角和圆点代表交联的 PS(Henkee 和 Kramer，1984)

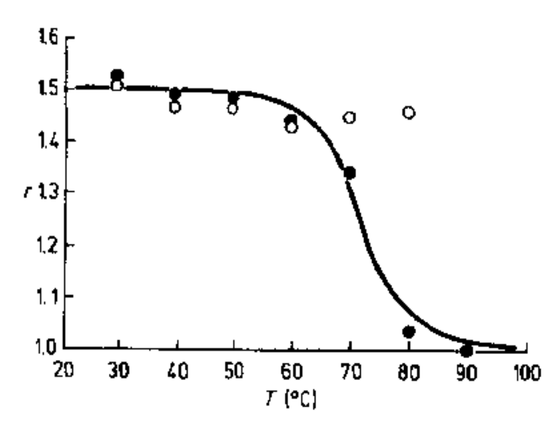


图 15-37　具有不同 M_n 的 PS 的初始银纹化应力与范德瓦尔斯银纹化应力之比 r 对温度作图，(●)M_n=260 000，(○)M_n=1 150 000(Plummer 和 Donald，1989)

韧性的转变。对于这样的聚合物，低温银纹生长应包括一定数量的链断裂，而在高温下应以解缠结为主。Plummer 和 Donald(1989)已对这种情形用实验做了证明。他们的实验测定了分子量为 260 000 和 1 150 000 的 PS 在以往未受到形变的情况下的银纹化应力，以及过去曾发生过银纹化但后来又“愈合”(在130℃，10min)的试样的银纹化应力。这两个应力之比对温度作图见图 15-37。为解释该结果，Plummer 和 Donald 认为在低温下引发银纹化会在银纹内发生足够数目的链断裂，在其后的愈合过程中并不能充分再建起网络。因此愈合的玻璃态试样的银纹化仅包括范德瓦尔斯这一项。所以初始的银纹化应力比较高。在高温下银纹化主要是解缠结，形变历史只对银纹化应力造成较小的差别。对于较高分子量的 PS，在较高温度下也会继续发生断裂为主的银纹化。但在这些高温情形下剪切屈服变得相当容易，因此会发生形变模式的转变。在低分子量 PS 的情形中，在低温下转变为解缠结银纹化只需要较低的应力；因此不会发生向剪切屈服的转变。

· p. 733 ·

已经报道一些韧性玻璃态聚合物具有随温度的反向转变，也就是当接近于它的 T_g 时反而发生银纹化(Wellinghoff 和 Baer，1978)。根据上述的缠结模型，Donald 和 Kramer (1982)提出这一现象是由于在高温下转变为解缠结为主的银纹化。在较低温度下，银纹化需要足够高的应力来产生广泛的链断裂，因此更容易发生剪切屈服。这一解释得到 Plummer 和 Donald(1989)的一系列实验的强有力的支持。他们对聚醚噻酚(PES)的研究结果说明这些想法是很对的(图 15-38)。在图 15-38(a)中是两种 PES 树脂，分子量分别是47 000和69 000，它们的拉伸应变和相应的形变机理对温度作图。图 15-38(b)中是相应的银纹微纤拉伸比的作图。低温下薄膜通过形成形变区(DZs)而发生形变，它是本体中韧性行为的标志。这是因为缠结密度高，结果使银纹化应力太高，因而 DZs 形式代替了银纹。在较高温度下解缠结变得较为容易，最终银纹化应力变得比屈服应力更低，于是出现脆性。发生向解缠结银纹化转变的温度是随分子量而增加的，因为在这种情形下以链断裂为主的银纹化在较高温度下也继续存在，该研究组对 PC 也获得了相似的结果。

· p. 734 ·

15.2.6.3　银纹断裂过程

一般说来，在聚合物(特别是那些容易形成银纹的聚合物)的张力-诱导的断裂过程中，在突然失效之前试样表面上已经存在很多银纹。断裂是在这些银纹中的一条开始发生。这种情形下有两个断裂引发机理：其一是在银纹中微纤发生断裂并形成孔洞；随后所形成的孔洞与其它孔洞联结起来而膨胀导致断裂；其二是银纹自身的作用如同一个围绕着它产生应力集中的源，像一个表面的缺陷或裂纹。这被认为是在低温下发生的相对比较

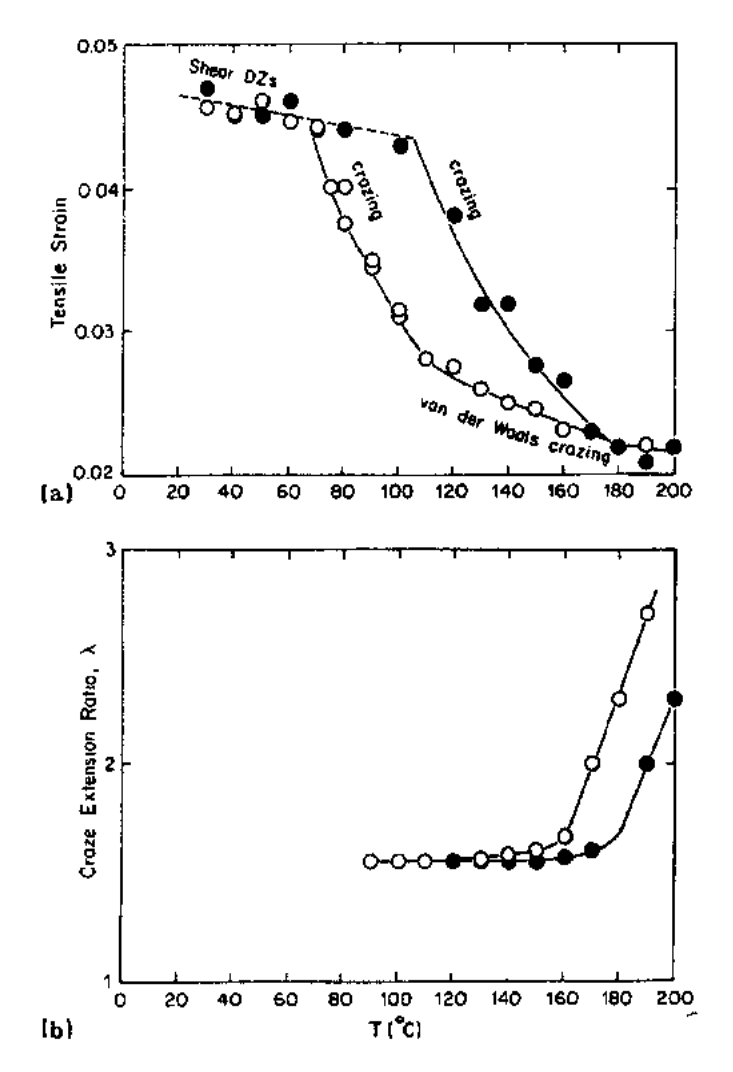
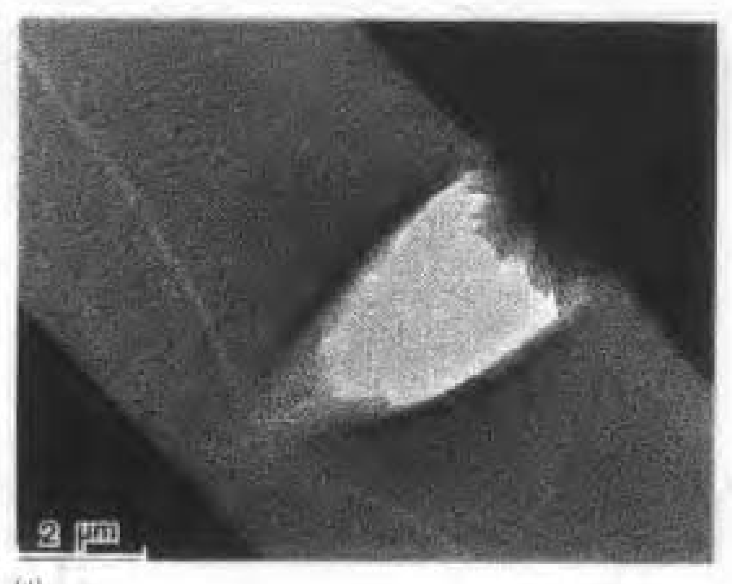


图 15-38 (a)塑性形变开始时的拉伸应变对温度的作图,PES 试样的 $M_n=47\ 000$(○),$M_n=69\ 000$(●)。(b)相应于(a)中的试样的银纹拉伸比对温度的作图(Kramer 和 Berger,1990)

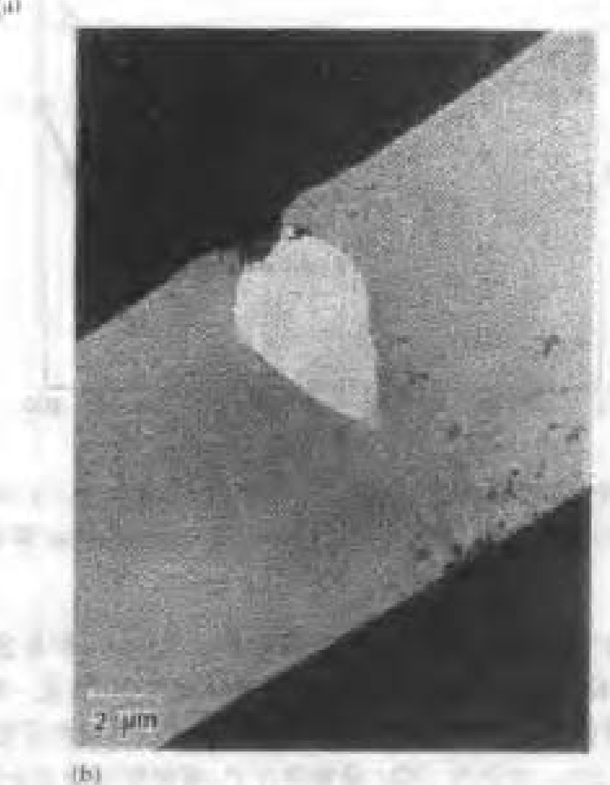
脆的断裂的引发机理。

通常认为在银纹的中肋上发生微纤断裂。然而最近 Kramer 和其合作者(Yang 等,1986a;Yang 等,1986b;Kramer 和 Berger,1990)的 TEM 观察表明,无一例外所有的微纤断裂都是在银纹-本体聚合物的界面上开始引发的亦即在活性区 h 内开始,而不管它是不是由缺陷引发的(图 15-39)。在这些 TEM 显微照片中,很清楚中肋位于梨状孔洞较低一端以下,所以它并不包含在初始的破坏过程中。这些梨状孔洞也已在本体试样中观察到(Behan 等,1975;Hull,1970)。类似的破坏形态也已在其它乙烯聚合物例如 PMMA、聚 α-甲基苯乙烯(PαMS)和聚苯乙烯丙烯氰(PSAN)中观察到(Kramer 和 Berger,1990)。除这些最近的观察以外,Murray 和 Hull 已经对银纹破坏过程做了描述(1969,1970a,b,c)。为了反映 Kramer 和其合作者的结果,已对他们的观察做了修正,总结如下:

(1)当银纹在厚度方向生长,在银纹-本体界面上引发微纤破裂,并扩展形成较大的孔洞。引发过程常常发生在银纹中的非均质例如外来物质或杂质的周围。引发过程可以用 Weibull 统计学来描述。



(a)



(b)

图 15-39　不含有杂质(a)和含有杂质(b)的银纹微纤破坏的 TEM 显微照片

(2)每一个这样的孔洞开始生长时都是独立的,但最终相互紧密接触。最后在垂直于应力方向形成一个裂缝。

(3)当裂缝达到某一尺寸,它们穿过中肋或沿银纹平面已银纹化和未银纹化材料的界面区,通过破坏更多的微纤而不断推进。

(4)经过上述三个步骤的几条裂缝彼此相连导致宏观断裂。

如果从银纹化直到断裂引发之间的时间足够长,允许银纹微纤被环境介质增塑,促进

解缠结过程，则银纹微纤也能发生韧性断裂。同样高温能促进解缠结过程。

• p. 735 •

尽管对经过仔细银纹化的，然后在准静态或在低应变速率下断裂的试样已经进行了上述很多的观察，然而在更实际的加载条件下，只要交联密度不是太高银纹化总是发生在开裂之前。这可以从在扩展着的裂缝尖端发现的干涉图案来辨别，或是通过断裂表面上的干涉颜色来辨认(Murray 和 Hull，1970a；Graham 等，1976；Kambour，1965)。绿色和粉红的干涉色是破坏了的薄银纹层覆盖在断裂表面的特征指示，因为破坏了的薄银纹层的折光指数(Higuchi，1958)比未银纹化材料的低(Kambour，1964a，b)。即使在动态断裂中也总是会发现银纹化现象(Takahashi 等，1978)。对于不同的聚合物，在断裂面上的银纹层厚度随裂缝扩展的速度和温度变化。因此断裂面常具有复杂的特征。上面提出的证据表明，毫无例外，热塑性玻璃态聚合物在宽广的温度范围内，银纹总是产生在裂缝尖端，然后裂缝通过银纹本身而扩展。

• p. 736 •

15.3 断　裂

按断裂类型和特征可将聚合物材料分成四类：非晶聚合物、结晶聚合物、高取向聚合物例如纤维、以及弹性体材料例如橡胶。

从内应力和应变的宏观分布来看，玻璃态聚合物固体比具有结晶度的那些聚合物有较高的均匀性。常可以把结晶聚合物看作是一个两相体系，它由力学性能不同的两组分适当混合而成。在此情形，断裂总是发生在最弱的相中。然而纤维的断裂基本上可以认为是弹性的，因为它具有高度的各向异性而且塑性形变的能力很小。弹性体断裂的破坏应变相当大，破坏应变和破坏强度之间存在特殊的关系。这就需要把弹性体的断裂与其它任何材料的断裂区别开来。

本章中我们将首先综述聚合物断裂的微观机理。在后面几节我们将从断裂力学的角度来讨论有一个裂缝或缺陷的材料的断裂。

15.3.1 聚合物的理论强度

有很多观察结果帮助我们阐明聚合物发生断裂的微观机理。

• p. 737 •

(A)聚合物表现出脆性行为还是韧性行为都依赖于分子链对外力是协同地还是各自分别地响应。聚合物对应力的分子响应是由它的化学(基本)结构(分子的种类、分子量、分子量分布、结晶或非晶、交联、缠结密度等等)，二次结构(结晶度、形态学和晶粒的尺寸、取向等等)，材料的态(相对于玻璃化转变温度和其它二次或更高次的转变温度)，和外力条件(加载的类型，加载速度等)。

(B)当一个分子链无规取向的材料受到一个拉伸应力，链受拉伸而倾向于沿应力方向取向。在此过程中链更易发生滑移和分离而不是链断裂，这是因为组成主链的共价键比分子间相互作用例如范德瓦尔斯力强得多。

(C)结晶和化学交联阻止分子链滑移。在低于玻璃化转变温度时分子链间的物理缠

结与之有相似的作用。虽然它们不是永久键但也能阻止链滑移，不过比交联的影响要小一些。因此在玻璃态要诱导足够的链滑移比在橡胶态或熔融态需要更高的应力。

(D)当材料中晶粒和交联的分数较大，要发生链滑移就困难，从形变开始分子链就受到弹性张力。一些链会开始破坏。当被拉伸的材料在拉伸方向上又受到一个外力的作用也会发生相似的情况。这些材料常表现出宏观的脆性断裂。

(E)对链滑移是断裂的主要原因，而链断裂对其影响较小的那些材料，通常将发生局限的银纹化形变，或是发生涉及试样重大部分的塑性(剪切)形变。从宏观上看这些材料是韧性的。即使在塑性形变的情形下，仅有那些事先取向的分子链承受外力。因此材料中在这点上，已经产生了分子尺度上的不均匀应力分布，我们称之为第一微观应力集中。与之相似在结晶相和非晶相中的分子链承受的应力值也是不同的。

(F)当应力进一步增加，处在张力下的一些链将会开始断裂。链断裂常被认为是有应力依赖性的动力学过程。速率 R 可以用下式表达

$$R = \omega_0 \exp\left[-\frac{\Delta F - \alpha\sigma}{kT}\right] \tag{15-28}$$

此处 ΔF 是活化能，α 是包含应力集中因子的活化体积，σ 是外加应力，k 是玻尔兹曼常数，T 是绝对温度以及 ω_0 是常数。

(G)因为链断裂的发展，当进一步加负载时，有越来越多新的被拉伸的链发生破坏。当破坏的链数目达到某一密度就形成微孔；结果由于孔洞周围分子能自由运动就会发生更多的滑移。该过程将进一步加速链断裂或将导致孔洞的合并，最终产生裂缝。我们把由微孔而产生的应力集中称为第二微观应力集中。

• p. 738 •

(H)要引发宏观断裂，单个大裂缝就足够了。裂缝通过破坏其尖端的分子链或分子间相互作用而扩展。在(G)中已经形成的微孔使得裂缝扩展更容易。

(I)如果存在一些外来颗粒或杂质会导致材料中宏观的应力集中，在其周围的局部区域发生过程(E)一直到(G)。如果有任何银纹化则形变将集中在银纹内，过程(E)至过程(G)将发生在银纹内。

15.3.2 无裂缝聚合物试样中的断裂引发(断裂的微观机理)

15.3.2.1 由张力引起微孔产生

在加工过程或使用中即使聚合物内没有产生裂缝类型的缺陷例如孔洞和裂痕，结构的非均匀性也能产生微观应力集中并导致形成 Griffith 类型的缺陷。从而使得理论强度和实际强度之间产生相当大的差别。结构非均匀性的特殊例子有：组成微晶或球晶的无序晶片、片晶之间的非晶区、片晶束之间的非晶区以及球晶之间的界面等等。其它例子则在 PS、PMMA 等等常呈脆性断裂的玻璃态聚合物中发现。在这些材料中若减小有意诱导的裂缝尺寸，强度最终不会增加，这可以认为是材料中存在固有缺陷的证据(Berry，1961a，b，c)。从 Griffith 理论计算的固有裂缝尺寸依赖于非晶聚合物的种类，一般在 0.1～1.0mm 范围内，大得不太合理。

因为这种尺寸的缺陷从来没有观察到，所以必定存在由结构不均匀性(在尺寸上比固有裂缝或缺陷小得多)所引起的应力集中，在其周围能诱导或加速诸如银纹等较大缺陷的

引发和生长。以这种方式生长的缺陷起着一个准静态裂缝的作用,最终会导致宏观脆性断裂。这一假设解释了为什么在玻璃态聚合物的脆性断裂中很难达到理论强度,因为通常都会发生银纹化。

在形变的初始阶段不呈脆性破坏的聚合物中,在微观应力集中的局部区域内的分子链可能会由于结构不均匀性而自己发生重排以弛豫应力。一旦这一过程终止,塑性形变也已进行到了足够的程度,由结构缺陷导致链断裂而产生的孔洞将生长并且最终发生如前所述的材料彻底大破坏。

在破坏的引发阶段产生微孔洞最先由 Zhurkov 和其合作者发现(Zhurkov 和 Kuksenko,1965;Zhurkov 等,1969a)。他们研究各种取向聚合物的诸如简单拉伸和蠕变形变时孔洞的产生,并估计微孔洞的尺寸和数目与加载和时间的关系。图 15-40 表示尼龙 6 中微孔洞的数目随加载和时间剧烈增加。

• p. 739 •

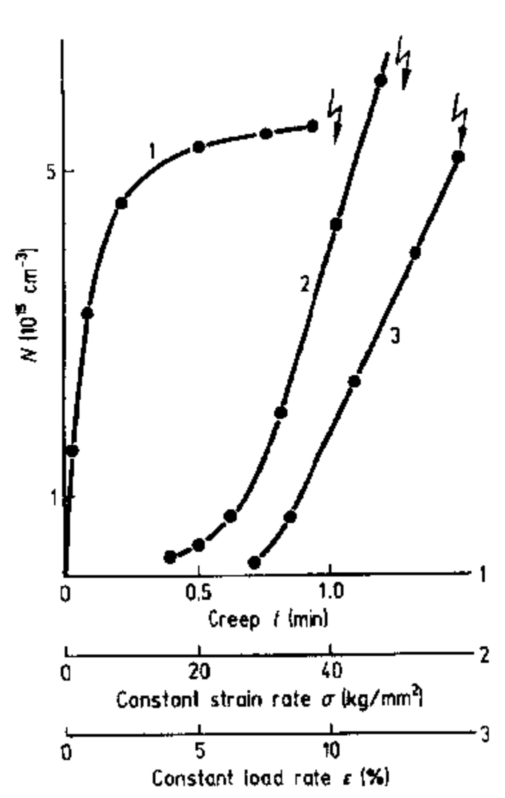


图 15-40 在不同的加载条件下尼龙 6 中产生的微孔的数密度

15.3.2.2 取向聚合物(纤维)中的链断裂

如果没有链滑移发生,微孔就是由链断裂而产生的。特别是对于其中分子链已经有很好的取向,只有很少余地可供塑性形变的纤维来说,这些微孔的产生对断裂引发起着重要作用。到目前为止对纤维已经提出了几个好的结构模型。下面我们考虑 Peterlin 提出的模型(Peterlin,1969,1971a、b,1972,1974b)。

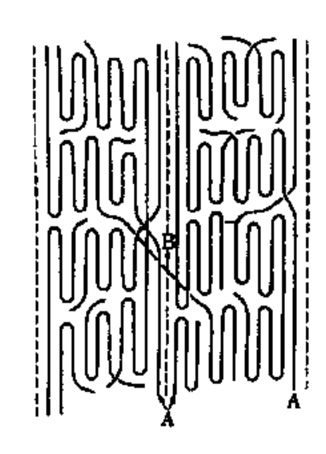


图 15-41 用结晶片晶和非晶区表示的纤维结构模型(Peterlin,1972)。A,B 是系带分子

Peterlin 提出的 PE 和 PA-6 的纤维结构模型示于图 15-41 和图 15-42 中。图 15-41 中纤维的结构被描绘成由折叠链组成的并在纤维轴方向取向的晶片与系带链区交替结合在一起。系带链区包含有链末端、不能包容在晶体内的链圈以及连结晶粒的拉紧的链。另外非晶区轫纤维轴交替重复,形成很多宽度为 10～20nm,长度为 5～20μm 的原微纤。这些原微纤将会进一步聚集而形成微纤,如图 15-42 所示,其宽度为 0.1～1.0μm。纤维方向上的应力将通过系带链传递,一般认为在片晶中有 10%～30%的链构成系带链。因此系带链承受十分大的力。在原微纤之间的系带链比较少,在 PE 中约为 10%体积分数(Meinel 和 Peterlin,1968;Meinel 等,1968)。在 PA-6 中系带链的分数也约为 10%。这一数目通常依赖于聚合物的种类及材料所经受的加工类型(Peter-

lin，1974a）。

• p. 740 •

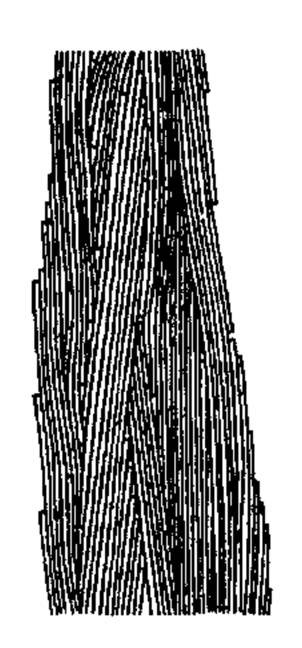


图 15-42 原微纤和有关的纤维结构模型（Peterlin，1974b）

应力通过原微纤而分布到由片晶-非晶区组成的串联起来的夹层结构中。在片晶中的形变量与在非晶区中的相比可以忽略不计。设 x 为结晶度，当受到一个总应变，非晶区的应变 ε_a 可用下式表达：

$$\varepsilon_a = \frac{\varepsilon}{1-x} \tag{15-29}$$

例如，若假定结晶度是 50%，按等式(15-29)非晶区受到的应变将是总应变的 2 倍。

由于所有的系带分子不可能有相同的长度，很容易想象较短的链将被拉得更紧而较长的链几乎没有受到应变。另一方面即使在非晶区应变是恒定的，在区内仍将会形成一个分布，这是因为初始的系带链的长度分布造成的。事实上 Zhurkov（Zhurkov 等，1969a）已论证在 PE 和 PP 中有一些系带链分子受到的应力是平均应力的 10 倍。因此如果作用到非晶区的应变增加，如图 15-43 所示，一些系带链将开始断裂（Peterlin，1972）。链断裂会产生自由基可用 ESR 检测到。由 Zhurkov 首先报道（Zhurkov 和 Kuksenko，1965；Zhurkov 等，1964；Zhurkov 和 Tomashevskii，1966），在张力下自由基的生成现象已被 Peterlin 和其合作者（Campbell 和 Peterlin，1968；Verma 和 Peterlin，1970），Becht 和其合作者（Becht 和 Fischer，1969；1970），Kausch 和其合作者（Kausch 和 Becht，1970；Kausch，1970）以及 Takayanagi 和其合作者（Nagamura 等，1973；Nagamura 和 Takayanagi，1974）广泛研究。以下是归纳的实验结果：

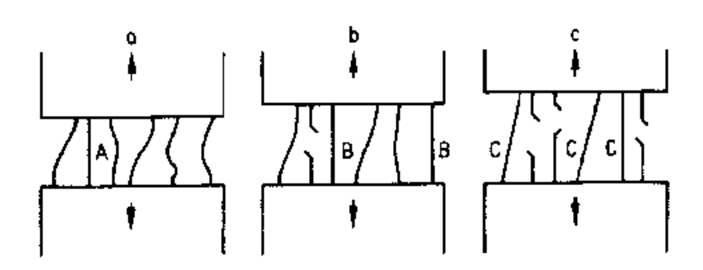


图 15-43 按系带链的长度分布进行的片晶间链断裂的示意图（Peterlin，1972）。a，b 和 c 分别代表未形变，轻微形变和很大形变的非晶区。A，B 和 C 分别代表未受应力，受应力和拉断的系带链

（1）自由基并不是在张力作用后立即产生的。只有应力达到断裂应力的 40%～60% 这一水平才会出现，而且随后剧烈增加（De Vries 等，1971）（图 15-44）。

（2）在蠕变实验中加载后自由基立即剧烈增加。在低应力时自由基产生速率几乎是恒定的。但是在高应力下会再一次增加直到接近断裂（De Vries 等，1971）（图15-45）。

（3）在交变张力下自由基可以积累（De Vries 等，1971）（图 15-46）。

（4）在步进的张力下自由基随步长变化，结果可以得到相应于应变的自由基产生的频率分布（De Vries 等，1971）（图 15-47）。

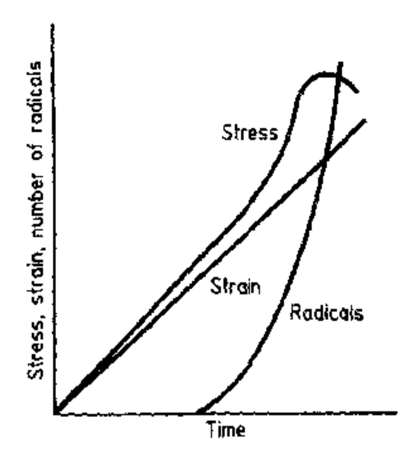


图 15-44 应力和应变及产生的自由基数目的时间依赖性(De Vries 等,1971)

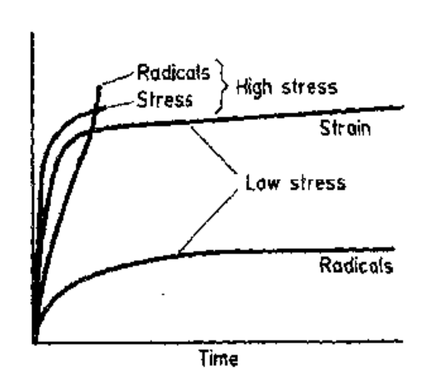


图 15-45 由蠕变产生的自由基(De Vries 等,1971)

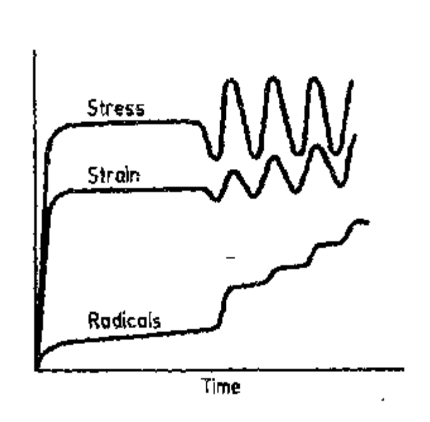


图 15-46 由交变加载产生的自由基积累(De Vries 等,1971)

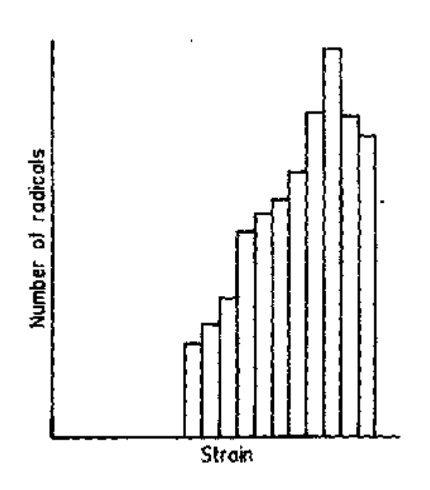


图 15-47 由步进张力产生的自由基的频率分布(De Vries 等,1971)

把纤维结构和链断裂的发生综合起来,断裂引发的微观机理可由两种方式模型化。

模型 I :De Vries 等试图通过在不同加载条件下(恒定应力速率、恒定应变速率、蠕变和交变形变)改变温度和形变速率,把上述的自由基产生特征与 PA-6 的应力-应变曲线定量地联系起来(De Vries 等,1971;Lloyd 等,1972;De Vries 和 Farris,1970;De Vries,1971)。假定在原微纤结构中的非晶区均匀地形变,图 15-48 表示的结果则反映了片晶之间区域内的系带链的长度分布,他们提出,加上某一应变时产生的应力等于每一条拉伸的系带链所受到的应力总和。他们认为单个系带链在达到它的临界应变之前发生断裂是由于热活化的随机过程所造成的。用 ESR 获得的系带链的长度分布可以进一步用正态分布来近似(标准偏差为 0.01～0.02);当一个任意的应变作用到非晶区,假设应变的分布相应于系带链的分布。在实际计算时是通过把它分为不连续的单元并且求其和而得到应变

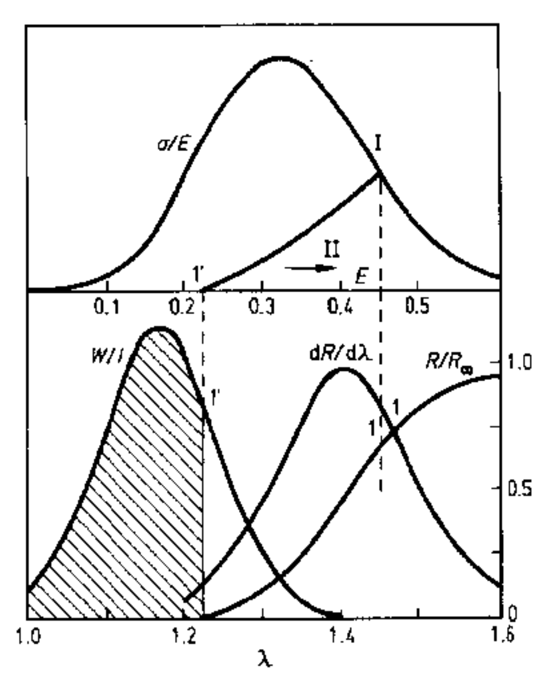


图 15-48　假设系带链遵循正态分布(W/I),应变(σ/E),自由基的数目(R/R_{∞})和自由基的生长速度($dR/d\lambda$)作为非晶区拉伸比 λ 的函数

的连续分布。除了拉伸起始期之外,计算结果与实验结果非常一致。

与之类似,Kausch 等(1972)也假设应力在原微纤的非晶区中均匀传播。然而他们发现由链断裂而检测到的自由基仅占全部系带链的 0.3%,另外仅有 1.1%的被拉伸而没有断裂,其它 98.6%的系带分子链只被轻微地拉伸。因此他们得出的结论是绝大部分应力被极小一部分的系带分子链所承受。

Takayanagi 和其合作者(Nagamura 等,1975)也完成了与 De Vries 相似的计算,不过他们是对聚对-(2-羟基乙氧基)苯甲酸(PEOB)纤维进行计算的。两个计算之间的差别是,对于 PEOB 的情形还考虑了结晶-结晶相转变(在拉伸时发生)的影响、悬着的链末端的影响、断裂了的链的影响或任何未应变的链的影响。因为假设了系带链要达到它们的临界应变时才发生断裂,时间的影响就可以忽略。而且所有上述这些影响都是独立相加的。所计算的应力-应变曲线与实验结果十分一致,虽然曲线本身有些锯齿。

· p. 742 ·

模型Ⅰ:早先 Peterlin 和其合作者(Peterlin,1971a,b;Verma 和 Peterlin,1972)提出的模型与 De Vries 和 Kausch 提出的那些是相同的,后来 Peterlin 又提出了一个新模型。用模型Ⅰ,通过假设系带链的长度分布遵循正态分布和每个系带链在它的临界应变发生断裂,他首先得到了应力-应变曲线、自由基的频率分布和累加(图 15-48)。然后根据以下的观察结果他考查并批评性地分析了该模型:

(1)在一个理想的模型中,应力达到最大值以后将逐渐减小到零。在 De Vries 的模型中,因为微孔是在应力达到最大值以后立即产生的,微孔生成频率分布的右侧是观察不到的,因此应力极大值的点重合在该分布的中心。而实际上自由基生成的极大值点明显地移向应力极大值的右侧。

· p. 743 ·

(2)在测定应力-应变曲线的实验中,破坏发生在应力最大值之前的某个应力,这是因为实验是用一束纤维进行的。如果用单根纤维,应力最大值将完全等于断裂应力。在纤维束的情形,必须考虑到力学性质的涨落和纤维的长度波动。

(3)所产生的自由基数目会明显地随纤维的加热和力学历史而变化。在模型Ⅰ中表明当应变增加,强度随自由基生成频率的分布宽度而增加。然而它忽略了力学历史的影响。

(4)按照模型Ⅰ,如果断裂过一次的试样再进行试验,它的强度必定比原始试样的低,因为大多数系带链已经断裂,但是实验观察到的结果却不是这样的。

(5)根据模型Ⅰ的计算和观察结果，一直到发生断裂为止，所产生的自由基的数目约为系带链的1%。

Peterlin认为上述问题是因为不适当地假设了在原微纤内非晶区中的均匀张力而引起的。他提出了另一模型，我们称为模型Ⅱ。该模型认为原微纤的末端导致产生两种类型的缺陷，即孔洞和位错，并假定在这些孔洞周围的非晶区受的应变比远离微纤末端的那些非晶区受到的应变大。该模型在图15-49中描述。

• p. 744 •

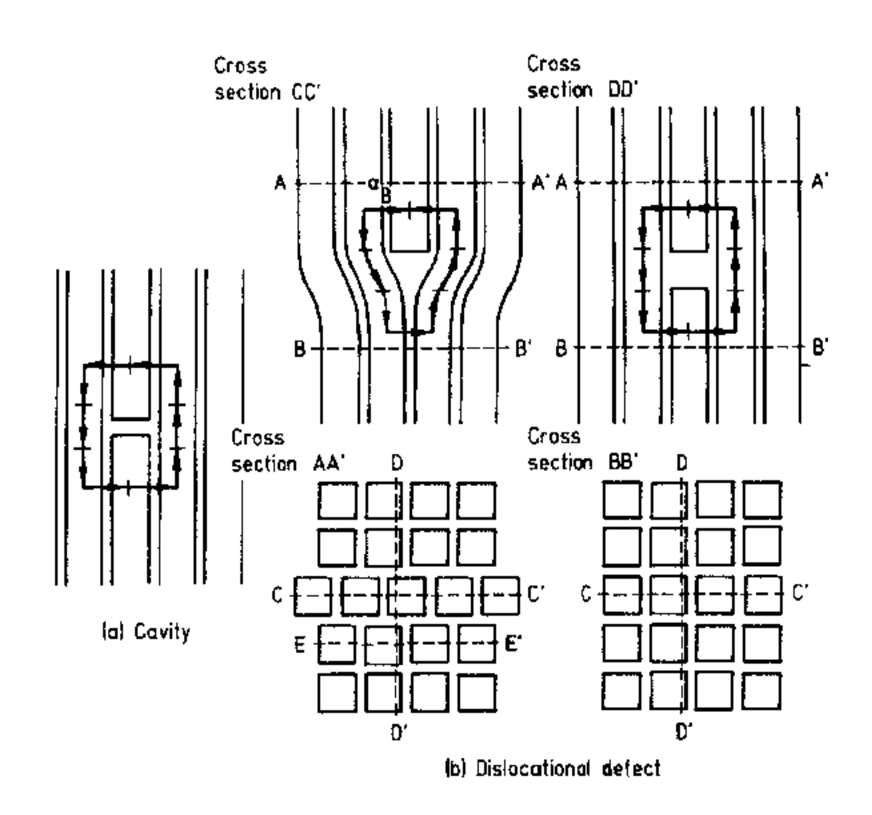


图15-49 由原微纤末端产生的缺陷：(a)孔洞；(b)位错(Peterlin，1971b)

由ESR检测的自由基生成的频率分布比系带链的长度分布实际上更多地反映了应力的不均匀性。的确按照模型Ⅱ，断裂过一次的试样的拉伸强度或直到断裂前为止所发生的自由基的数目都可以进行解释，因为除原微纤末端周围的非晶区外其它非晶区中的系带链仍未破坏。不过原微纤末端的孔洞的影响能延着原微纤发挥多远并不清楚。因此要完成定量分析有困难。因为模型Ⅱ不能像模型Ⅰ那样提供定量的计算，所以模型Ⅰ是有道理的，但仍然是不清楚的。尽管如此，模型Ⅱ中关于在原微纤的末端能形成孔洞，在其附近材料中会诱导出非均匀的应力场的想法，可以考虑作为了解纤维力学性质的一个新方向。

因为模型Ⅱ不能解释纤维的初始杨氏模量，最近已提出了一个修正的模型(Peterlin，1975)。在该模型中假设系带链的长度比片晶平均厚度要短，使片晶表面不平坦。按照该模型，在初始阶段伸直的系带链的数目比较大，导致有较高的杨氏模量。

15.3.2.3 链断裂和宏观断裂之间的关系

即使在截面上所有的系带链分子已断裂，也不一定会发生宏观断裂。因而可以推测在

拉伸时会产生也能导致宏观断裂的一些 Griffith 类型的微裂缝。本过程可以由下列事件顺序描述：

(1)在纤维中由于结构不均匀性产生应力集中。

(2)由于应力集中发生链断裂，导致形成微孔洞。

(3)微孔洞增长并通过聚集演变成裂缝。

Zhurkov 和其合作者(Zhurkov 等，1969a)发现了微孔洞如何增长并通过合并成为裂缝，而且获得了能发生突然断裂的微孔聚集状态的一个参数。该类型的微孔全产生在非晶区内。它是依据以下事实推断而来的：从系带链断裂的数目估计一个微孔的表面积为 $10^6 \sim 10^7 m^2/m^3$，与从微孔的尺寸和数目计算得到的值 $10^5 \sim 10^6 m^2/m^3$ 大体一致。

• p. 745 •

另一方面，模型 I 论证在原微纤末端的孔洞数目为 $N_{pu} = 10^{21}/m^3$，这与上述计算所得的微孔数目一致。如果这是真实的，最初测定的微孔数目仅依赖于结构。然而实验表明微孔数目随拉伸而增加，这与模型 I 的假定不一致。

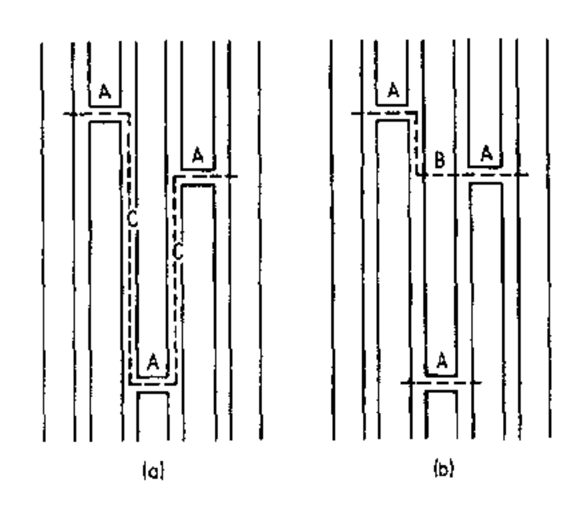


图 15-50 在 PE 中(a)和 PA-6 中(b)断裂路径的图示(Peterlin，1975)。裂缝在微纤末端(A)之间，平行的两微纤之间(C)，和通过微纤(微纤内)(B)发展

不管怎样一旦变化着的微孔生长成一个大的裂缝，试样就有可能发生突然的宏观断裂。这种断裂沿着阻力最小的路径进行，如图 15-50 所示。对于 PA-6 的情形，因为有相当强的氢键，微纤之间附着力较大，这种路径可以是原微纤的末端和非晶区。对于 PE，原微纤仅靠范德瓦尔斯力拉在一起，阻力小的路径就可以是微纤之间的地带。该理论或许将会解释为什么在聚乙烯的断裂过程中所产生的自由基数目要比 PA-6 中的少。

15.3.3 韧性断裂

在前节中我们主要着眼于结晶聚合物例如经加工而有相当均匀取向的纤维中由链断裂引发的脆性断裂的微观机理。如果形变的材料一开始并没有取向，则它经受宏观塑性形变之后再发生断裂。虽然这种断裂是韧性的，但它不同于分子相互之间滑移的塑性流动。本节中我们将再一次在链滑移的意义上集中在韧性断裂，但在这方面略为有点不同的现象。

15.3.3.1 剪切形变带的断裂

一旦韧性形变被制约，因非均匀塑性形变而发生剪切形变带(以滑移为基础)。可以观察到这类剪切形变带有两种不同的形状。其一称为粗剪切带，形变带的宽度较大，滑动的区域与周围的区域之间的边界很容易区分。另一种形状称为扩散剪切带，剪切带是由很多细小的剪切带组合起来的。在前者的情形中剪切断裂常沿形变带发生；在后一种情形试样

中比断裂更可能出现的是一个大的绞缠扭结(Chau 和 Li,1976)。

虽然当形变带完全横过试样时可以发生剪切断裂,不过在剪切形变带生长的时候在形变的内部可能已经形成了诸如股束(类似于微纤的形变带)及孔洞层(图 15-51),摧毁性的断裂将会沿孔洞层和未形变区之间的边界进行(Chau 和 Li,1981)。

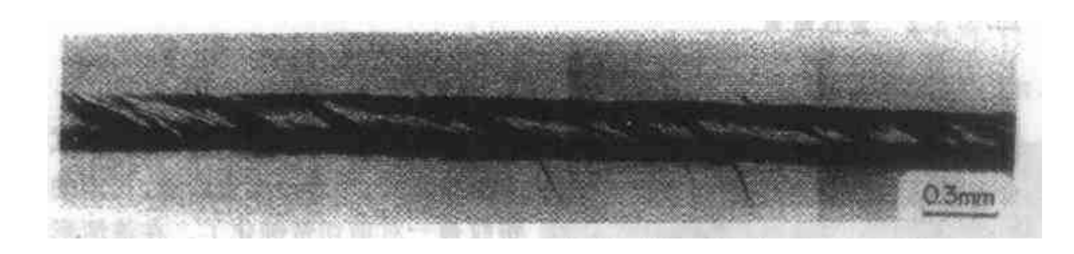


图 15-51　PS 中在压缩时形成的剪切带(Chau 和 Li,1980)

上述现象也在压缩中发生。如果我们将压缩试验反过来,即在压缩剪切断裂发生之前作用一个拉伸负载,断裂将仍然沿剪切带发生,但带里边的股束现在则是被拉伸着的,呈现出值得注意的股束逐步形成的断裂形态(图 15-52)。当形变不受制约,由拉伸负载引起的塑性形变将随着由后屈服软化引起的颈缩现象而开始。因此颈缩现象使周围的未屈服材料卸载并释放其弹性应变能。

• p. 746 •

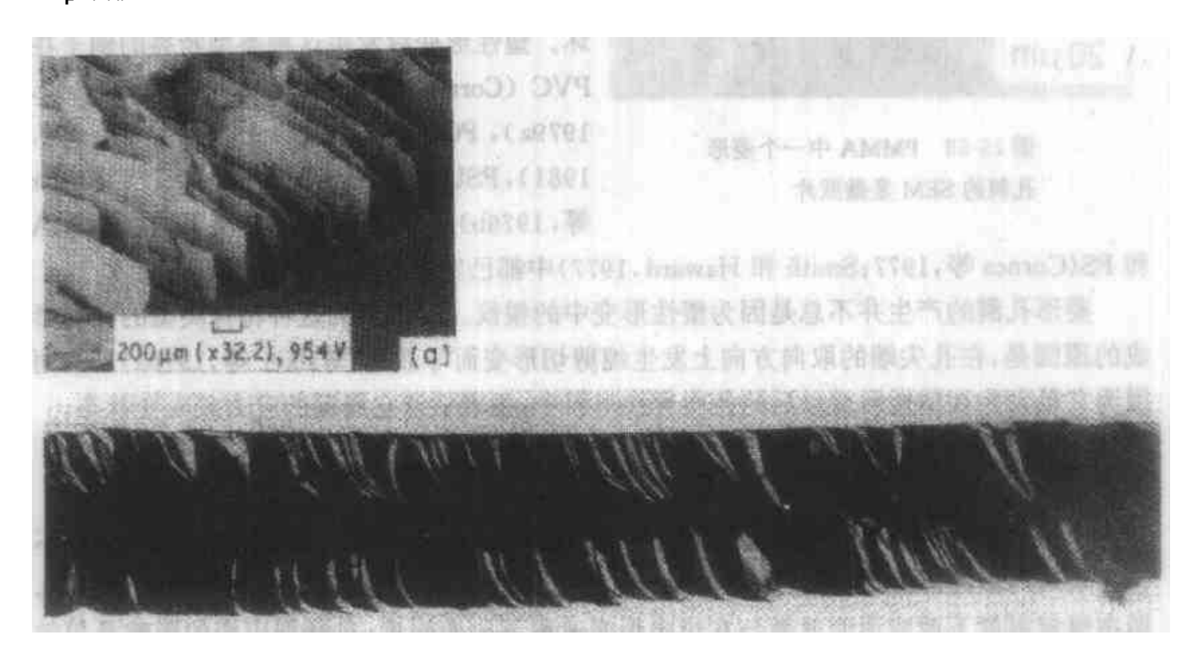


图 15-52　PC 中最初在压缩时形成的剪切带然后在拉伸时断裂的断裂面(a)和剪切带的侧视图(b)(Chau 和 Li,1980)

对于那些具有明显的取向诱导应变硬化效应的材料,不管温度升高,颈缩也会继续扩展;而在应变硬化效应不很强的材料中,温度上升将会降低细颈部分的强度。在细颈中由于塑性形变它自己会发热。在足够高的形变速率下(如果仍可以发生屈服)断裂可以因局

部被加热而引起。已报道了聚氯乙烯(PVC)和 PC 的这类断裂，它常被称作热断裂(Cross 和 Haward，1973)。为什么各种塑料对应变硬化有不同的趋势，其分子机理至今仍不清楚。即使在中等的加载速率下，颈缩形成会使断裂发生在细颈内，可能是因为塑性制约使细颈诱导出一个较高的三轴拉伸应力。

15.3.3.2 塑性断裂

· p.747 ·

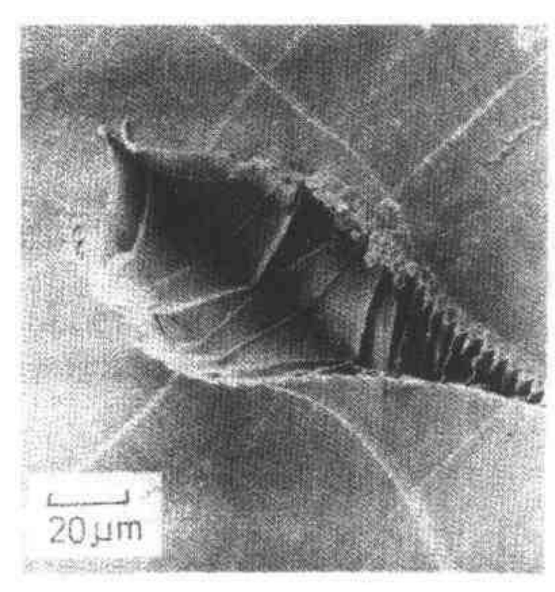


图 15-53 PMMA 中一个菱形孔洞的 SEM 显微照片

在拉伸形变开始阶段有时会在试样表面上发生银纹，但并不发生断裂。可能的机理是银纹被一对剪切带钝化了。在该情形中银纹可以继续存在于颈缩区内。一旦颈缩继续扩展，银纹沿链取向方向或其垂直方向生长都是困难的。因此它们可以保留在颈缩区内而并不生长。当试样中的应力进一步增加，在一些银纹中可以发生孔洞(图 15-53)。按照它们的外观可称它们为菱形孔洞。随拉伸应力增加，菱形孔洞将首先沿拉伸方向生长直到它稳定，然后在其垂直方向上发展直到试样破坏。塑性形变后发生这种类型断裂的例子在 PVC (Cornes 和 Haward，1974；Walker 等，1979a)，PC (Cornes 等，1977；Walker 等，1981)，PSU(Cornes 等，1977)，PET(Walker 等，1976b)中以及在较高温度下，在 PMMA 和 PS(Cornes 等，1977；Smith 和 Haward，1977)中都已发现。

菱形孔洞的产生并不总是因为塑性形变中的银纹。一般认为这种特殊类型的孔洞形成的原因是，在孔尖端的取向方向上发生纯剪切形变而导致的(Walker 等，1979a)。然而因为它是发生在塑性形变以后的各向异性材料中，很难估计它周围的应力或应变状态。

15.3.3.3 断裂包络线

像硫化橡胶等弹性材料在单轴拉伸下发生断裂时的破坏应变可以很大，虽然它并不包含永久的塑性形变即延展性。在这类材料的拉伸形变中已经发现一个重要的实验结果，即在恒定温度下改变形变速率与在恒定形变速率下改变温度，对断裂应变的影响是等效的。图 15-54 中画出一条主曲线，被称为断裂包络线，对于任何弹性体都能画出这样的曲线(Smith，1958，1969)。

断裂包络线的唯象基础是熟知的描述聚合物粘弹行为的时-温叠加原理。在该原理的这一特殊应用中，弹性材料在各个温度下单轴拉伸时断裂应力和断裂时间即 σ_b 和 t_b 能通过用 WLF 方程的滑移因子被收集到一条单一的主曲线上。与之相似，断裂应变 ε_b 和断裂时间也能用相同的滑移因子集中用一条曲线描述。这样通过主曲线可得到 σ_b-t_b-ε_b，亦即 σ_b-ε_b。在恒定拉伸速率下 $t_b=\varepsilon_b/\dot{\varepsilon}$，因此改变应变速率与改变温度是等同的。

如果在断裂之前的结构变化保持在平衡态或接近于平衡态，那么断裂包络线也是有效的。向右上方移动曲线（看图 15-54）则相应于在更高的应变速率或更低的温度下的σ_b-ε_b行为。在曲线顶部实验数据开始与包络线发生偏离。这是因为偏离了平衡态（Smith，1965）。例如当一个弹性体在高温下或低应变速率下发生形变，若在拉伸时应变速率突然增加（Knauss，1965）或因循环形变而突然发生断裂（Valanis 和 Yilmazer，1978），由于形变模式偏离平衡态而导致偏离了包络线。

• p. 748 •

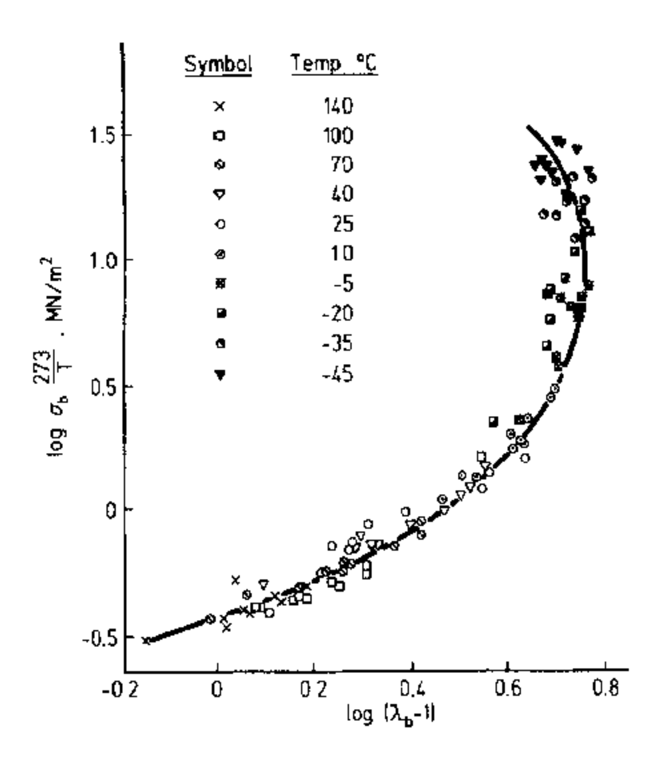


图 15-54 SBR 橡胶的破坏包络线（Smith，1969）

15.3.4 钝缺口聚合物的非均匀断裂

材料的结构组分也常包括各种几何形状的切口。特别是在冲击条件下，有时这样的缺口会导致脆性破坏。因此为了评价含有钝缺口或几何形状突然变化的结构组分的断裂阻抗，开缺口的抗冲强度试验成为重要的实际工具。然而表观的韧性或脆性强烈地依赖于缺口的几何形状、试样的厚度、形变速率和温度。本节讨论影响带缺口的聚合物断裂宏观行为的缘由以及几何学因素影响的原因。

15.3.4.1 韧性材料的脆性断裂

未开缺口的（光滑的）试样拉伸时在均匀塑性形变之后也会发生断裂。这样的现象已在上节中讨论过。如果在同样的材料上开一个缺口，则它可以以脆性方式发生断裂。通常称之为缺口（-诱导的）脆性，它可以发生在很多不同类型的聚合物中，图 15-55 表示了一组具有一个 U 形圆周缺口，但深度不同的 PE 试样条的应力-应变关系。当缺口深度超过某一值，就发生韧性-脆性转变（Narisawa 等，1979）。

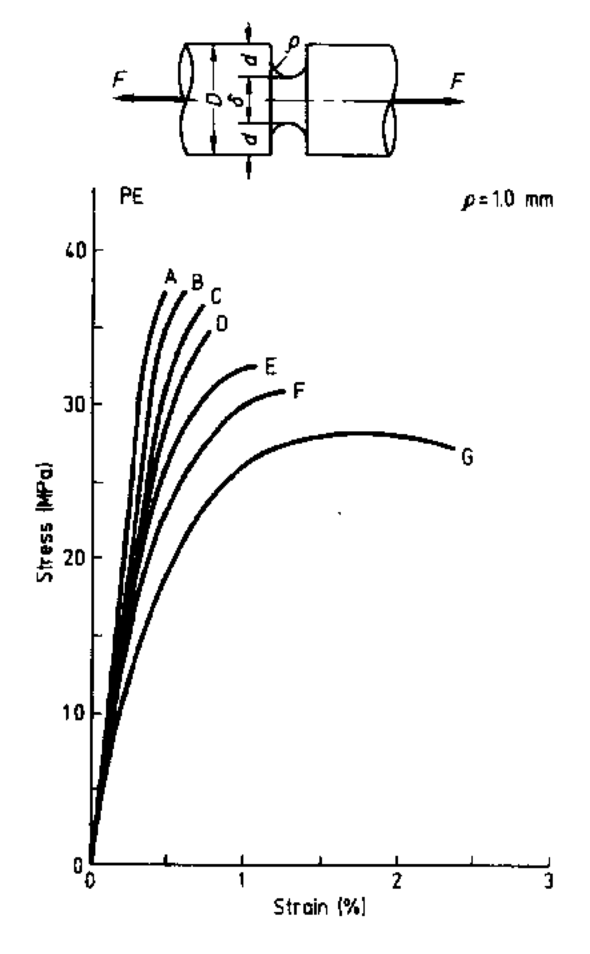


图 15-55　有不同深度 d 的圆周缺口的 PE 试样的应力-应变行为 d：(A)27mm，(B)21mm，(C)15mm，(D)0.9mm，(E)0.7mm，(F)0.2mm，(G)0mm(Narisawa，等)

在韧性中的缺口脆性现象已被Orowan作了解释(Orowan，1949)。当U形缺口试样条在张力下拉伸，随拉伸应力增加在拉伸方向伸长而同时在垂直于拉伸的方向上收缩(图 15-56)。在弹性形变时这种收缩是泊松比的影响。如果拉伸应力继续增加，由于应力集中，首先在缺口的基部发生塑性形变。如果由纵向应力引起的塑性形变是剪切屈服而不是银纹化，则在垂直方向上会发生更加大的收缩，这是因为塑性形变区内的体积必须保持近于恒定。另一方面，在缺口的上端和下端与缺口的基部相比侧向收缩很小而且是弹性的，因为此处截而积比较大所以应力比较低，而且在这些位置尚未发生塑性形变。因此缺口中的材料将受到半径方向的拉伸应力，同时在圆周的方向上将会产生近于相同量值的拉伸应力。结果，尽管应力最初的作用是单轴方向的，而实际在缺口的截面上产生的是一个三轴应力。由于所有的法向应力是拉伸的，所以实际上就发挥了一个负的流体静压(膨胀应力)的作用。当轴向应力增加，如果材料并不太脆不会立即折断，那末塑性形变将向内沿缺口的截而进行下去，而且在径向和圆周方向的应力也随之增加。当应力极大值或膨胀应力超过材料的内聚破坏的临界值时，试样就在缺口处破坏。在此情形下塑性形变仅限于缺口的横截面部分；因此宏观上仍是脆性断裂。当在缺口的尖端上发生剪切屈服时，轴应力变得像 $\sigma_t=\sigma_y+\sigma_r$ 这样高(σ_r 是径向应力)，此处 σ_y 是没有缺口的屈服应力。这一效应称为塑性制约，意指在有缺口的试样中塑性形变被半径方向的应力所抑制。在缺口的横截面上的轴向平均拉伸应力 σ_t 与屈服应力 σ_y 之比，σ_t/σ_y，相应地称为平均塑性制约系数。

在名义上是单轴拉伸，而实际上试样中发生三轴应力的状态并不限于上述的情形。例如一个带有局部颈缩的试条，即它有一个软的区域夹在两个刚性区之间，会产生相似的应力状态。这就是为什么在两个刚性表面之间粘合得非常好的一个薄的弹性体盘，受到垂直于盘平面的拉伸作用时会发生脆性断裂，而并不是呈现通常认为的高弹性体有高拉伸比。但是如果试样中的缺口形状不会导致在径向和圆周方向维持足够的制约，那末在缺口区

中的塑性屈服将继续进行直到整个截面都屈服。在这种情形下就发生实际意义上的韧性断裂。

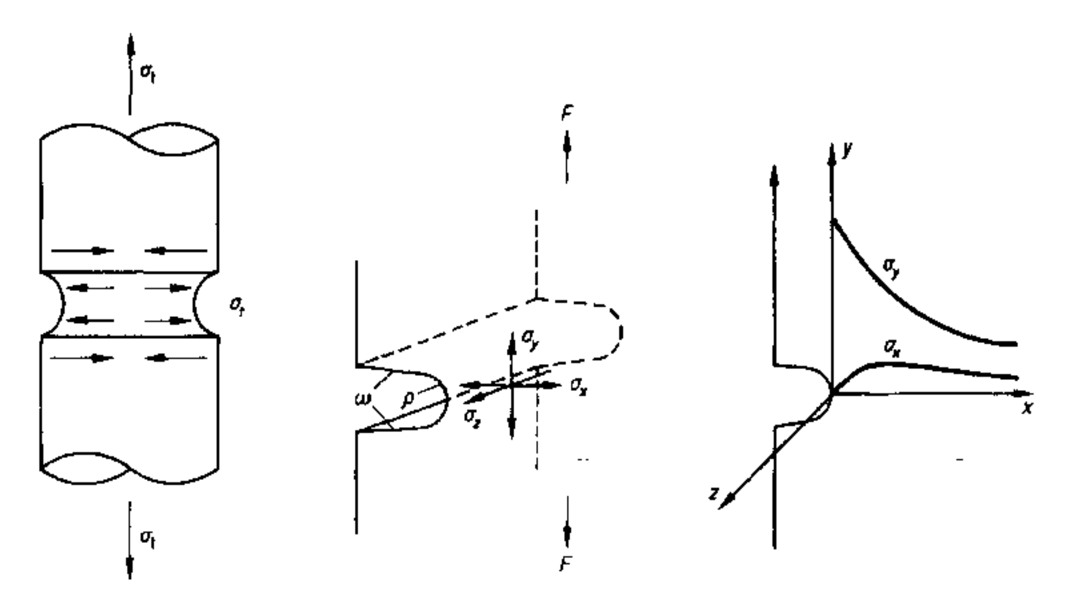


图 15-56 一个受到轴向拉力 σ_t 的试样如何因圆周缺口产生径向应力 σ_r 的图示

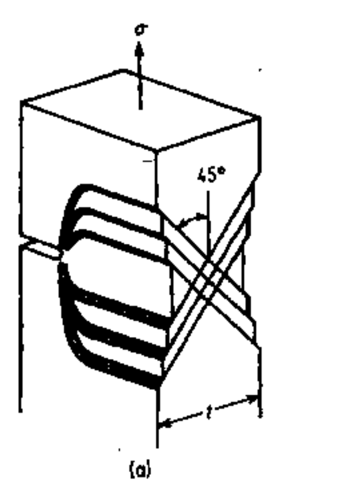
图 15-57 在带有半径为 ρ 的缺口的厚板内的弹性应力分布

15.3.4.2 局部塑性形变区周围的应力分布

• p. 751 •

我们现在考虑有钝缺口的平板如图 15-57 所示。如果它是在弹性范围内,由于泊松效应它将会在 z 方向收缩。如果它的厚度足够维持形变时的平面应变状态,亦即 $\varepsilon_z=0$,那末阻止收缩的拉伸应力 σ_z 将会在试样的厚度方向出现。由于相同的理由,在宽度方向(x 方向)也将发生收缩,因为在缺口里面的 ε_x 被缺口外面的较小的 ε_x 所制约,在缺口中就会产生拉伸应力 σ_x。σ_z 在平板中心有最大值可用下式表达:$\sigma_z=\nu(\sigma_x+\sigma_y)$($\nu$ 是泊松比)。在试样表面上应力 σ_z 当然是零。在缺口基部 σ_x 从零开始,增至一个极大值,然后再随着离缺口越远而减小。因此在靠近缺口基部的板里面 $\sigma_y>\sigma_z>\sigma_x$,如果满足平面应变条件($\varepsilon_z=0$),则剪切应力最大值 $\tau_{max}=(\sigma_y-\sigma_x)/2$。如果在缺口基部发生剪切屈服,滑移面将垂直于 xy-平面,并且与缺口方向成某一角度继续延伸见图 15-58(b)。这种形变模式称为平面应变。另一方面,若试样薄,在 z 方向的制约将不再存在,从而贯穿试样整个厚度的 σ_z 是零。在该情形下,再一次是因为 $\tau_{max}=(\sigma_y-\sigma_x)/2$,将会发生贯穿厚度的剪切屈服。滑移面垂直于 yz 平面,并与 y 轴相交约 ±45°,如图 15-58(a)所示。这一形变模式称平面应力模式。对于中等厚度的试样,在其表面上是平面应力状态,在中间则是平面应变状态,也就是发生混合模式的断裂。

现在来考虑一个弹性-完全-塑性(elastic-perfectly-plastic)材料。如果在缺口基部的拉伸应力超过弹性的极限,则在该处将发生剪切屈服。随着 σ 的增加剪切区将会在缺口的前面向平板里面扩展。图 15-59 表示的就是一个例子:在 PC 的厚板试样中,缺口的根部发



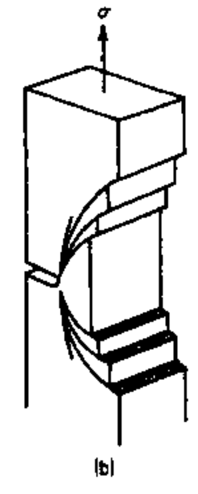


图 15-58　平面应力(a)和平面应变(b)形变(Hahn 和 Rosenfeld,1965)

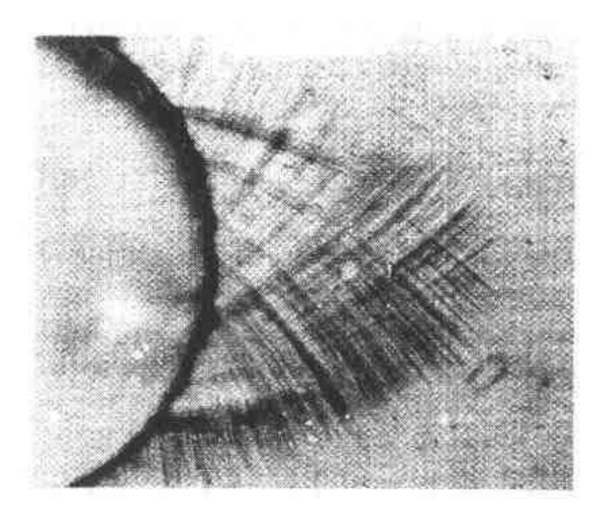


图 15-59　厚 PC 试样中钝缺口处的塑性形变区

生剪切形变由大量相互交叉的沿滑移面倾斜的剪切带组成。在本例子中滑移面有平面应变的那些特征。

在平面应变塑性形变区中,应力分布已经用 Hill 提出的(Hill,1950)滑移线场(SLF)理论来描述(图 15-60),该理论假设材料是弹性-完全-塑性并且无应变硬化。最近由 Nimmer(1991)进行的非线性有限元计算已经表明,用 SLF 理论提供的解析办法对于两个韧性玻璃态聚合物 PC 和聚醚酰亚胺(PEI)是惊人地准确。按照 SLF 理论,滑移线即剪切应力最大值的线,在缺口顶端可以被描绘成对数螺旋线,而且在塑性区里面($x \leqslant s$)的 σ_y 由下式给出

$$\sigma_y = \sigma_Y\left[1 + \ln\left(1 + \frac{x}{\rho}\right)\right] \tag{15-30}$$

式中 ρ 是缺口的半径,σ_Y 是单轴屈服应力。为了简单起见若我们进一步假设材料服从 Tresca 判据,则从关系式 $\sigma_y - \sigma_Y = \sigma_x$,则有

$$\sigma_x = \sigma_Y \ln\left(1 + \frac{x}{\rho}\right) \tag{15-31}$$

对数滑移线场最大的范围 s^* 由缺口顶端的几何形状决定,由下式给出

$$s^* = \rho\left[\exp\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\omega}{2}\right) - 1\right] \tag{15-32}$$

式中 ω 是缺口角,随负载进一步增加,即,$s \geqslant s^*$,在 $s^* \leqslant x \leqslant a$ 的范围内应力由下式给出

$$\sigma_y = \sigma_Y\left(1 + \frac{\pi}{2} - \frac{\omega}{2}\right) \tag{15-33}$$

当缺口尖端存在塑性区时,σ_y 的值是在拉伸方向的应力最大值,它只依赖于缺口的张开角 ω。当 $x \leqslant s^*$ 时 σ_y 的极大值是在弹性-塑性边界 $x = s$ 处,亦即

$$\sigma_{y(\max)} = \sigma_Y\left[1 + \ln\left(1 + \frac{s}{\rho}\right)\right] \tag{15-34}$$

由于在塑性形变时体积变化很小,关系式

$$\sigma_z = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_y) \tag{15-35}$$

成立，因此我们有

$$\sigma_z = \frac{\sigma_Y}{2}\left[1 + 2\ln\left(1 + \frac{s}{\rho}\right)\right] \tag{15-36}$$

由缺口尖端三轴应力而引起的流体静压 p 是

$$p = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} = \sigma_z \tag{15-37}$$

与等式(15-36)的值一致。在内聚强度显著高于剪切屈服的材料中，例如在金属中，在缺口尖端的塑性形变将简单地随所加的负载而生长。在挠曲时将会发展出一个塑性铰链(hinge)。然而各向同性热塑性塑料通常的内聚能强度(即银纹化强度)与剪切屈服强度相比没有显著的不同。因此在平面应变条件下很少能观察到塑性铰链的形成。而是由于内聚破坏引起断裂，截断了塑性形变过程。这一现象将在下一节中叙述。

· p. 752 ·

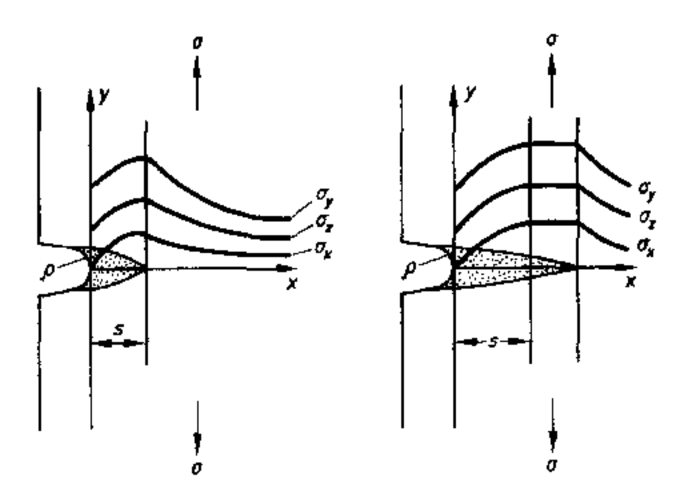


图 15-60　按照滑移线场理论的塑性形变和应力分布。缺口顶端的半径为 ρ，厚度足够厚使试样处于平面应变状态。s 是塑性区的范围

15.3.4.3　由塑性制约导致的缺口试样的断裂

在平面应变下的形变中，如果塑性形变在缺口基部进行，则在缺口顶端会发生一个由等式(15-36)所表述的大的膨胀应力。在图 15-5 中曾展示过厚的 PC 试样受到足够大程度的形变以后，在缺口根部的塑性区的微观照片。可以看到裂缝在垂直于张力轴的方向生长(Ishikaw，1977；Narisawa 等，1980c)。相应的断裂表面在图 15-61 中可以看到。该表面有三个明显的特征：(a)在开始发生开裂的塑性区的顶端有一个斑点，它是断裂的核，(b)在核的周围有一个光滑的平坦区，它是由生长相对缓慢的银纹的断裂而形成的，(c)一个从光滑区发展出来的区域，它清楚地表明了裂纹的迅速扩展。(c)这个部分是由于不稳定断裂所造成的，因为用的是一个开缺口的三点弯曲试样。

· p. 753 ·

上述 PC 中的断裂面类型在开 U 形缺口的 PVC 和 PMMA 的厚板中也已经观察到了。在 PE 和 PP 的厚板中，开始在缺口的根部能观察到很多类似于裂缝的特征(图

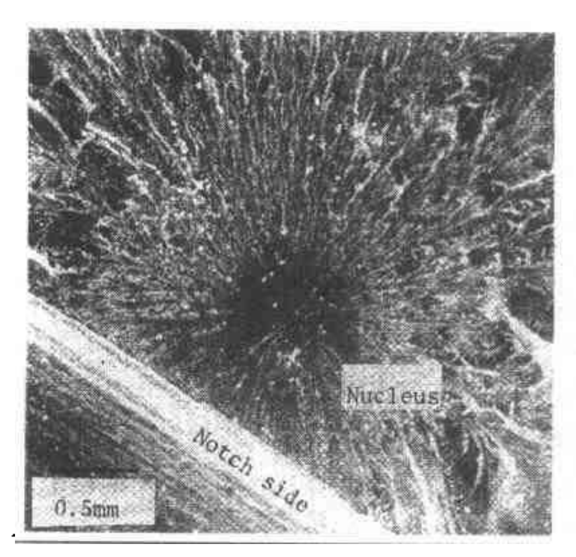


图 15-61　带有钝缺口的厚 PC 试样的断裂面

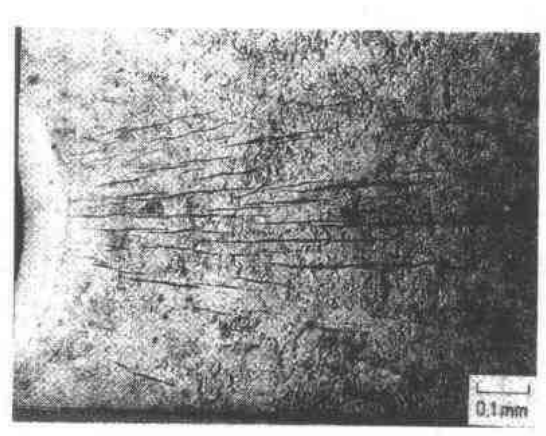


图 15-62　受到弯曲的厚 PE 试样缺口根部的多重银纹(Narisawa 等,1979)

15-62),而在材料内部则少一些,如同大多玻璃态聚合物的情形。这一行为在很多半结晶聚合物中都观察到(Narisawa 和 Ishikawa,1990)。图 15-63 表示了开缺口的 PE 厚板经弯曲试验后的断裂面(Narisawa 等,1980c)。虽然不能清楚地辨认出断裂核,但很清楚断裂不是从缺口的基部而是从缺口基部的前头开始的。在此情形中塑性制约再一次成了断裂的原因,这也清楚地显示在带缺口的 PE 试样的应力-应变曲线中(图 15-55)。

当能在断裂表面上辨认断裂核的位置时,核离开缺口底部的距离等于等式(15-33)中的 s^*。从等式(15-36)可以得到断裂时的临界膨胀应力。图 15-64 展示了一个例子:这样得到的 PC 的临界应力对应变速率作图。虽然屈服应力常随应变速率而增加,临界膨胀应力却几乎是不变的(Narisawa 等,1980a)。在热塑性塑料中已经表明断裂核开始于一条银纹

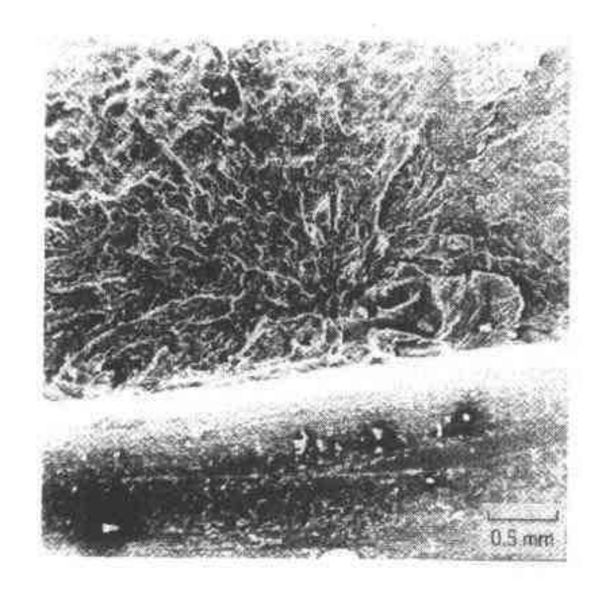


图 15-63　如图 15-62 中那样破坏的 PE 试样的断裂面(Narisawa 等,1979)

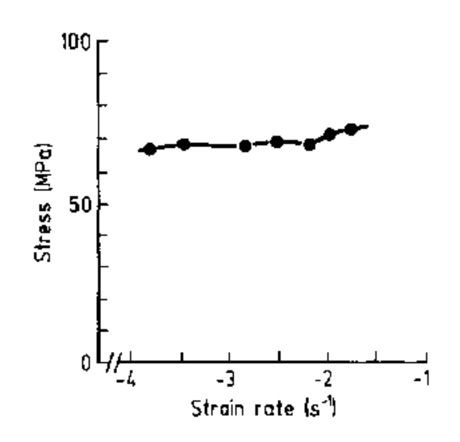


图 15-64　PC 银纹化的临界膨胀应力和它对应变速率的依赖性(Narisawa 等,1980a)

(Narisawa 等,1980c;Ishikawa 等,1981)。表 15-1 给出了用这种方法测定的各种聚合物的临界膨胀应力。

我们已经指出利用临界膨胀应力判据来评价银纹引发是十分合理的。在平面应变中塑性区尖端的膨胀应力首先产生银纹。银纹先在垂直方向上增厚,直到增厚的银纹进一步演变成裂缝。已经证明银纹化是强的拉伸应力集中所引起的。如同金属中由于滑移线相交那样(Chau 和 Li,1981;Kramer,1975;Camwell 和 Hull,1973)。然而在缺口尖端的滑移线场并不总是含有清晰的剪切带,例如在淬火的 PMMA 中,塑性区仅出现散布的滑移线(图 15-65)。这清楚地表明即使塑性形变中并没有非常确定的滑移线,仍然能够发生银纹化。因此对于银纹化而言,滑移线的存在并不是必需的。但是由塑性制约导致的膨胀应力是发生银纹化的真正原因(Orowan,1949; Ishikawa 等,1977; Narisawa 等,1980a,b;Ishikawa 等,1981;Grade 和 Weiss,1972;Mills,1976)。

表 15-1 由于塑性制约导致的临界膨胀应力

聚合物(20℃)	临界膨胀应力(MPa)
PS(缓冷)	37
PS(淬火)	40
PSAN(缓冷)	56
PSAN(淬火)	69
PMMA(淬火)	74
PVC(淬火)	67
PC(缓冷)	87
PC(淬火)	96

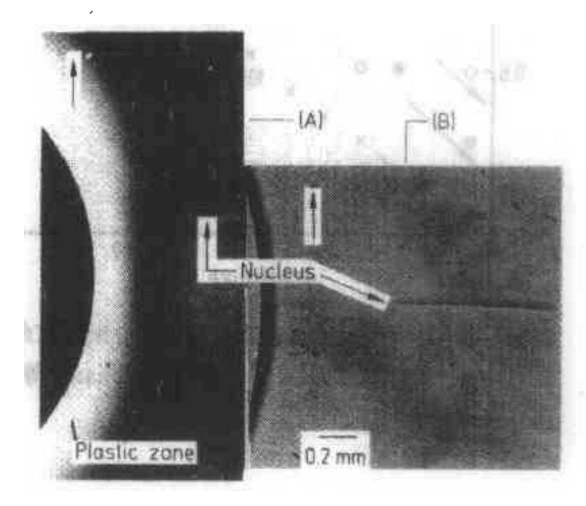


图 15-65 带有缺口的淬火 PMMA 厚试样形变至引发出银纹后,从其上切下的薄剖面的偏光显微镜(A)和普通光学显微镜(B)照片

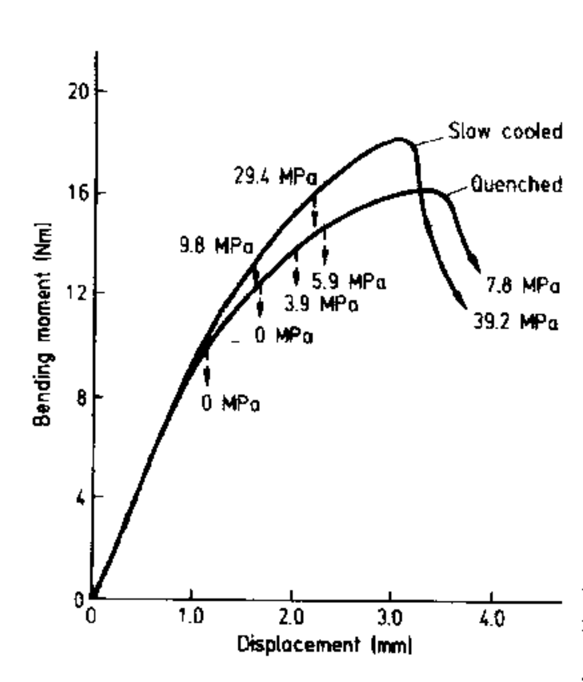


图 15-66 在缓冷和淬火的 PC 中流体静压(图中的数字)对发生银纹化时的挠曲力矩的影响(Ishikawa 和 Narisawa,1983)

因为膨胀应力是银纹引发所必需的,如果膨胀应力被外部加上的流体静压所抵消,则银纹化就会被抑制。图 15-66 是一个开了缺口的 PC 厚试样在外加流体静压作用下,发生银纹化的挠曲力矩对位移的作图。发生银纹化所需的挠曲力矩随流体静压而增加,一直到发生穿过试样整个横截面的屈服,亦即形成塑性的铰链(Ishikawa 和 Narisawa,

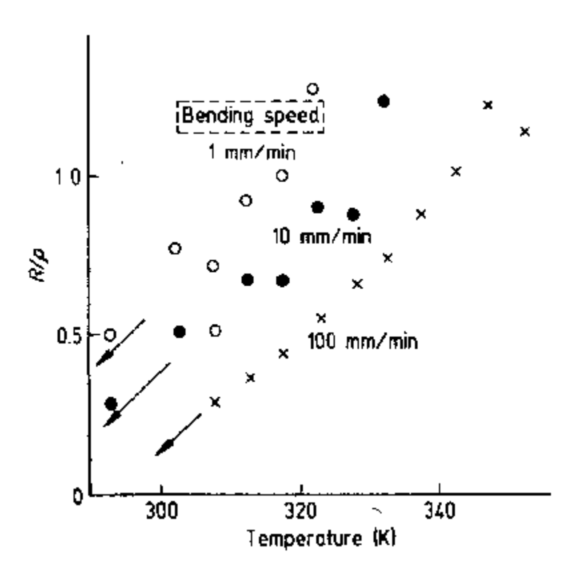


图 15-67 温度和试验速率对 PMMA 中银纹核的位置与缺口半径之比，R/ρ 的影响(Ishikawa 等，1981)

1983)。试验温度也会改变银纹核的位置。图 15-67 所示的是 PMMA 的例子。如果将其外推到银纹核在缺口表面的点，就可以得到韧脆转变温度。

• p. 755 •

一般来讲试样中有较大尖端半径的小裂缝对聚合物的强度影响可以忽略不计。特别是对那些有韧性行为的聚合物，这是完全正确的。然而正如我们已经指出的那样，即使一个小的塑性形变也将产生塑性制约导致银纹化或开裂。因此重要的是要认识到在塑性区尖端的膨胀应力将由于这些制约而增加，并且将会导致试样的宏观脆性断裂。

15.3.5 有裂缝试样的断裂

15.3.5.1 线性断裂力学的应用

• p. 756 •

按照 Griffith 判据(Griffith，1921)，当长度为 a 的一条裂缝的每单位增量面积所释放的弹性应变能超过表面能 γ_s 的增加，就会发生断裂，即

$$\frac{2\pi\sigma^2}{E}a > 4\gamma_s \tag{15-38}$$

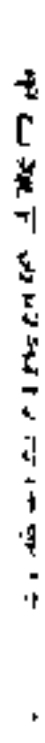
因此断裂应力是

$$\sigma > \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi a}} \tag{15-39}$$

对于一条三维的裂缝，则可以表达为

$$\sigma > \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{(1-\nu^2)\pi a}} \tag{15-40}$$

式中 ν 是泊松比。等式(15-39)和(15-40)从能量条件的角度给出了一个完全弹性物体断裂的必要条件。另一个必要条件是应力。我们可以通过考虑裂缝尖端半径接近原子间距离时将会发生什么来估计应力的量值。等式(15-39)和(15-40)意味着最大应力几乎达到原子间键合强度的量值，因而从连续介质力学的角度来看断裂，这个条件是足够了。这一考虑暗示我们除 Griffith 条件以外还有一个条件也必须满足，亦即在裂缝尖端的局部应力必须超过原子间的键合力(Yokobori，1975)。破坏应力可以通过满足这两个条件而得到，而且是由给出较大的临界应力的那个条件来决定。在各个特殊情形中，哪个条件适用则依赖于裂缝尖端的半径和原子间距离之间的相互关系。如果我们设裂缝尖端的半径是 ρ 则裂缝尖端的应力为 $\sigma_{max}=2\sigma\sqrt{a/\rho}$。另一方面原子间键合力可近似地写作 $\sigma_{max}=\sqrt{\gamma_s E/r_0}$，此处 r_0 是原子之间的距离。因此局部应力判据变成



$$2\sigma\sqrt{\frac{a}{\rho}} > \sqrt{\frac{\gamma_s E}{r_0}} \tag{15-41}$$

可以写成

$$\sigma > \sqrt{\frac{\gamma_s E\rho}{4r_0 a}} = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi a}\left(\frac{\pi\rho}{8r_0}\right)} \tag{15-42}$$

· p. 757 ·

比较等式(15-39)和(15-42)，可以很清楚地看到当 $\pi\rho(8r_0)<1$，亦即 $\rho<3r_0/\pi$，则 Griffith 判据等式(15-39)的应力变得比较大，因此是临界应力，因为局部应力条件将会自动被满足；如果 $\rho>8r_0/\pi$，等式(15-41)中局部应力将变得比较大，则它将代替断裂判据。在实际中要发现 $\rho<3r_0/\pi$ 是困难的。因此断裂应力总是比等式(15-39)所给出的值要大。而且考虑到必定伴随裂缝生长的塑性能相当大，生长裂缝所需要的能量超过表面能。这些考虑将在下节中叙述。

15.3.5.2 *玻璃态聚合物的应变能释放速率 g_c 和断裂韧性 K_c*

在早期的研究中对倾向于脆性断裂的那些聚合物例如 PMMA(Irwin 等，1952；Benbon 和 Roesler，1957；Benbow，1961；Svensson，1961；Berry，1961a，1962，1963；Broutman 和 McGarry，1963；Berry，1964)和 PS(Irwin 等，1952；Benbow，1961；Berry，1961b，1963；Murray 和 Hull，1971)进行了研究，为的是看 Griffith 判据是否适用。完成这些需要制备带有不同长度裂缝的试样，并且考察等式(15-39)亦即 $\sigma_b\sim1/\sqrt{a}$ 是否保持成立。最近随着金属断裂韧性试验方法的发展，就能在裂缝制备方法、加载方式和试样的形状方面给予更多的注意(Marshall 等，1973)以及对临界应变能释放速率 g_c 或临界应力强度因子 K_c 更为精确的测量。表 15-2 综合列出几种聚合物 K_{1c} 值。角标 1 是用来标明模式 1(张开模式)断裂。一般来说所给出的值是对于平面应变断裂的情形。

表 15-2 不同聚合物的 K_{1c}

聚合物	K_{1c} ($MPa\cdot m^{1/2}$)	试样[a]	温度[b] (℃)	Crosshead 速度[c] (mm/min)	参考文献
Epoxy	1.12	SENB	23	1.0	Misaki 等(1989)
HDPE	1.18	SENB	23	5.0	Chan 和 Williams(1981)
PS	1.29	SEN4B	RT	0.076	Gupta 等(1986)
	1.00	CT	RT	0.03	Serrano 等(1982)
PMMA	1.97	SENB	20	0.5	Hashemi 和 Williams(1985)
PVC	2.81	SENB	20	0.5	Hashemi 和 Williams(1985)
PBT	2.73	SENT	RT	SS	Hobbs 和 Bopp(1980)
PP	3.37	SENB	−60	0.1	Hashemi 和 Williams(1985)
	4.1	SENB	−60	0.5	Fernando 和 Williams(1980)
POM	4.05	SENB	20	0.1	Hashemi 和 Williams(1985)
PA66	3.84	SENB	−40	0.1	Hashemi 和 Williams(1985)
PPO	4.85	CT	RT	0.03	Serrano 等(1982)
PEEK	7.0	SENB	RT	0.254	Wu 和 Schultz(1989)

a SENB：single edge notch bending(3-point bending)，CT：compact tension (tension)，SENT：single edge notch tension (tension)，SEN4B：single edge notch bending(4-point bending)；b RT：room temperature；c SS：slow speed.

因为 g_{Ic} 或 K_{Ic} 的值受下列因素的影响：(1)试样的厚度，(2)应变速率，(3)温度，(4)分子量，(5)交联，(6)取向与否，(7)对于结晶聚合物而言，还有形态，所以只从分子结构的角度来直接比较表 15-2 中的值是困难的。尽管如此还是作一些归纳。例如具有交联结构的热固性材料，它们的 g_{Ic} 和 K_{Ic} 比热塑性材料的低。在热塑性材料中，乙烯基聚合物例如 PMMA 和 PS 的 g_{Ic} 和 K_{Ic} 较低；相反 PC 和 PSU，以及增韧材料例如 ABS 都有高的 g_{Ic} 和 K_{Ic}。

聚合物固体的理论表面能 γ_s 小于 0.1J/m²。而甚至对于脆的热固性材料，测得的 γ_s 至少要高 2 个数量级。原因是玻璃态聚合物的断裂不是以弹性方式发生；而是存在着微形变机理，它能在裂缝推进之前引起能量吸收。甚至当在宏观上观察到断裂是脆性的，这些机理的贡献也仍然是重要的。因此实验得到的表面能 $\gamma_s' = \gamma_s + \gamma_p (\gamma_p \gg \gamma_s)$ (Orowan，1949；Irwin，1948)，式中 γ_p 是裂缝尖端前面的薄层中单位面积的塑性形变的能量。

· p. 758 ·

15.3.5.3 锐裂缝尖端的塑性形变

已经确认在一条尖锐裂缝顶端或其前面发生塑性形变是应变能释放速率 g_c 大的主要原因。带有一条裂缝的薄的 PC 试样(因此是处于平面应力状态)被拉伸时(图 15-68)，在裂缝发展之前会出现随负载的增加而增大的塑性形变区(Narisawa 等，1976，1978a，b)。从这一个发展得很好的塑性区中，在垂直于生长方向的方向上切取一薄的截面，在偏光显微镜下观察能够得到如图 15-69 所示的这类图案(Ishikawa 等，1976)，可以清楚地看到在最大剪切应力方向，剪切区的对称滑移及它们的相交区。这是图 15-58 中所看见的那种典型的平面应力状态下的塑性形变图案。在裂缝尖端的塑性形变的这种特征性形状和结构也已经在其它材料例如 PVC 中观察到了(Narisawa 等，1977)。

15.3.5.4 锐裂缝尖端的银纹化

与理论的预言相比 g_c 和 K_c 很大的另一个原因是在裂缝尖端能够发生银纹化。当裂缝尖端已经存在银纹化时，其 g_{Ic} 要比没有发生银纹化的情况低 40%～50%(Narisawa 和 Kondo，1972；Narisawa，1972a，b)。当试样厚度大时(平面应变状态)，在裂缝扩展之前裂缝尖端常常发生银纹化。g_{Ic} 的主要部分是消耗在银纹的形成和形变上，因为银纹内的微纤形变直至断裂需要吸收能量(Kambour，1966b)。

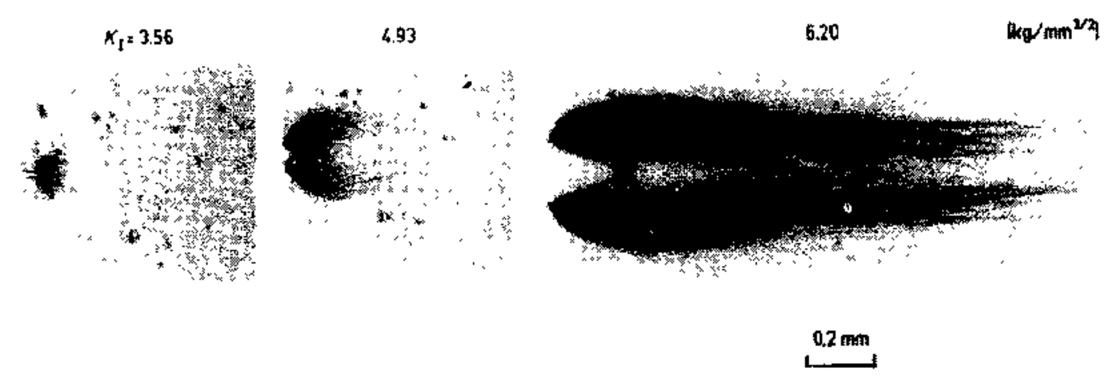


图 15-68 在有尖锐缺口的薄 PC 试样中，平面应力条件下塑性区的生长

发生在厚板(平面应变)中裂缝尖端的银纹区的形状一般与Dugdale模型所计算的相一致。实际上银纹的长度 r_c，常常是 $r_c \ll a$。此处 $r_c=\pi K_1^2/(8\sigma_c^2)$。这样裂缝张开位移 ϕ 能近似写作 $\phi=K_1^2(1-\nu^2)/(E\sigma_c)$ 并且可以作线性计算处理。已经对PC(Frazer 和 Ward，1978；Pitman 和 Ward，1979；Kambour 等，1978)，PMMA(Muray 和 Hull，1971；Brown 和 Ward，1973；Weidmann 和 Doll，1978；Doll 和 Weidmann，1979)，PVC(Weidmann 和 Doll，1978)和ABS(Doll 和 Weidmann，1979)进行了很多实验验证。K_1 和 ϕ 之间的关系变为：

$$K_1^2=\frac{\phi^2\pi E^2}{8r_c(1-\nu^2)^2} \qquad (15\text{-}43)$$

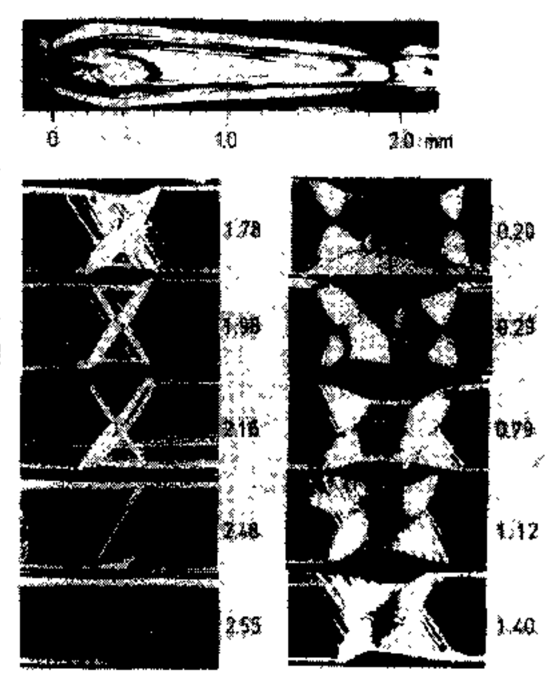


图 15-69　在薄PC试样中裂缝前头的平面应力形变区的截面的偏光显微照片，数字表示与裂缝尖端的距离

因此如果我们在断裂之前立即知道银纹的形状，则就可以得到断裂韧性。对于PVC已经知道张开位移比从Dugdale模型计算的要小，而且塑性区趋向于变长和尖锐。从银纹的形状所获得的断裂韧性比实际测得的值小一半以上(Mills 和 Walker，1976；Brown 和 Chin，1980；Brown 和 Stevens，1978)。

· p. 759 ·

15.3.5.5　影响断裂韧性的各种因素

下面综合列出了影响 g_c 和 K_c 的各种因素。

(1)试样几何形状和裂缝引发的影响　如果把平面应力状态下在裂缝尖端发生的塑性形变区和银纹与平面应变状态下的那些作比较，可以观察到前者比后者需要有更多的能量，因为包括在塑性形变中的材料的体积更大。对PMMA和PS测得的 g_{1c} 表明几乎没有厚度效应(Berry，1964)；对于韧性聚合物例如PC(Brown 和 Ward，1973；Parvin，1981；Frazer 和 Ward，1978，Parvin 和 Williams，1975a，b；pitman 和 Ward，1979；Kambour 和 Miller，1976；Kambour 等，1978)，PPO(Kambour 和 Smith，1979)，PSU(Ting，1981)，和PE(Bandyopadhyay 和 Brown，1982)，发现断裂韧性依赖于试样的厚度。这是因为试样表面形变是在平面应力状态，而同时在内部如果存在足够的制约，则是在平面应变状态下发生形变。若试样非常厚，则试样的本体形变是在平面应变状态。表现出更加脆性的形变行为。然而如果试样非常薄，以致于缺乏足够的制约不会形成平面应变区，那末试样会以非常韧性的方式发生形变。在中等的厚度则发生一个混合的形变模式，特别是在接近于缺口尖端的地方，因为该处会存在一些弹性制约。一个以混合模式断裂的PC试样的断裂面如图15-70所示。能看到从两个侧表面开始的剪切形变的残余(剪切刃)。在接近裂缝尖端的试样厚度一半的部位由银纹化而引发裂缝，该处存在弹性制约从而阻止剪切刃的形成。因

此这样的试样的表观断裂韧性 K_c 随试样厚度的增加而减小，并且接近于一个恒定的平台值(图 15-71)。该平台值应当认为是材料的真平面应变断裂韧性。

• p. 760 •

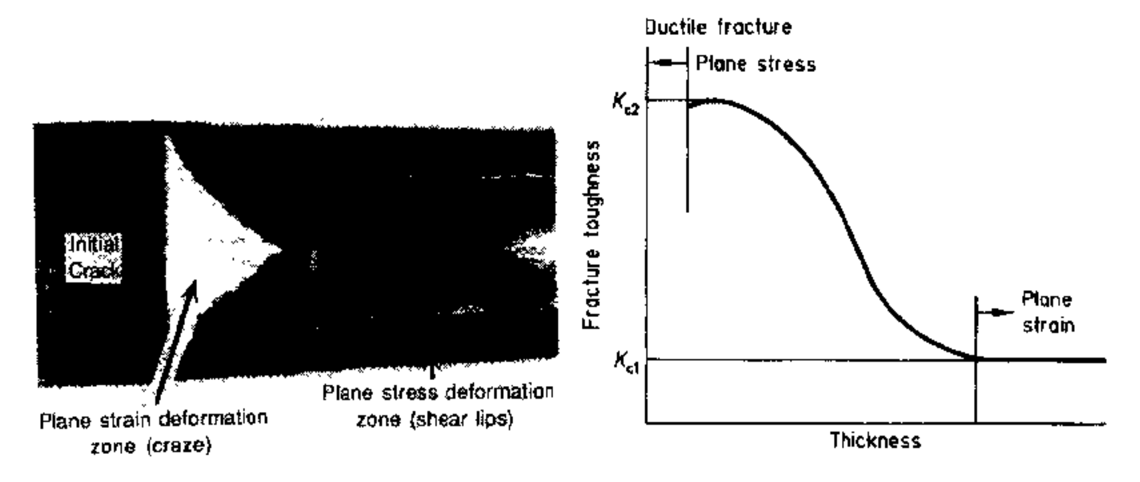


图 15-70 PC 试样的混合模式断裂

图 15-71 延性聚合物的表观断裂韧性的厚度依赖性

已经指出如果板的厚度为 B，厚度的一半大于塑性形变区的尺寸的 2 倍，则在板的中部，裂缝的扩展将会在平面应变状态下发生(Irwin 等，1958)；这就是

$$B > 4s = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K_{c2}^2}{\sigma_Y^2} \tag{15-44}$$

塑性区的尺寸由 Dugdale 模型给出，在表面则 $s=\pi K_{c2}^2/(8\sigma_Y^2)$，在内部存在平面应变状态 $s=K_{c}^2/(2\pi\sigma_Y^2)$。$K_{c2}$是平面应力状态的断裂韧性。

假设平面应力塑性区(剪切刃)和平面应变形变区(银纹或裂缝)是彼此孤立形成的，那么一个厚度任意的试样的断裂韧性可以这样来估计：假设是两种贡献的简单线性组合。运用这个假设，在平面应力和平面应变混合的形变情形中，实验得到的断裂韧性可以表达为(Parvin，1981；Parvin 和 Williams，1975a，b)：

$$K_c = K_{c1} + \frac{K_{c2}^2(K_{c2} - K_{c1})}{\pi\sigma_Y^2 B} \tag{15-45}$$

式中 K_{c1}是平面应变中的断裂韧性。例如在 PC 的情形中 $K_{c2}=2.5K_{c1}$(Parvin 和 Williams，1975a)。如果平面应力形变区可以生长到足够的程度，则平面应变形变会被阻止发生。当两个模式之间发生相互作用，则构成等式(15-45)基础的相加性假设就不能成立。因此很清楚试验者必须记下断裂韧性是在什么厚度求得的，这一点相当重要。

• p. 761 •

在实验上估计聚合物的韧性时，与试样厚度影响表观断裂韧性的原因相同，裂缝是以什么方式引入试样的，也非常明显地影响测得的表观韧性。例如用一个尖锐的刮胡子刀片冲压进入试样，则会产生一个压缩屈服区，即使作出的裂缝很尖锐，也会得到一个人为的高的表观韧性。用疲劳加载方式也能在裂缝尖端产生一个损伤区，再一次增加表观韧性。同样，钝的缺口常比尖锐的缺口产生较高的表观韧性。因此在断裂韧性实验中最根本的是要用一条没有上述各种缺点的尖锐裂缝。有很多研究者在这方面不够当心而导致聚合物

准确断裂韧性的量值出现一些混乱。除了对裂缝尖端进行考察，看它是否因制作裂缝的技术而诱导出了塑性形变，以及试样的尺寸是否已达到测得的韧性与几何形状无关的程度这两种情形之外，如何才能产生一条尖锐的裂缝，并没有一套规则。对于极其韧性聚合物例如PE以及高韧性塑料，则必须用非线性断裂力学方法来处理，讨论该方法超出了本综述的范围。

(2)应变速率的影响 我们注意到虽然时有报道断裂韧性的值是试验速率的函数，在裂缝尖端的有效应变速率往往比标称的应变速率高得多。一般说来如图15-72所示(本章末见图15-72——译者注)，随应变速率或实验速率增加 g_{1c} 减小(Narisawa 和 Kondo，1972；Narisawa，1972；Ting，1981；Yamani 和 Yang，1977，1979；Phillips 等，1978；Cherry 和 Thomson，1981a；Arad 等，1973)。因为韧性强烈地依赖于是否有足够的时间使裂缝尖端的银纹或其它形式的塑性发展得完满，所以才会有应变速率影响的发生；塑性量值较大，则有较高的韧性。

(3)分子量的影响 在分子量的临界值 $M_c=2M_e$ 以上，则 g_c 是相对地独立于分子量的，这里 M_e 是缠结分子量，但在该值以下 g_c 是减小的。对于PMMA，数均分子量 $\overline{M}_n$ 和 g_c 之间有如下关系 $g_c=A-(B/\overline{M}_n)$(Berry，1964)这里 A 和 B 是常数。当 $\overline{M}_n$ 小于 M_c，g_c 降低，可能的原因是银纹里边存在分子链末端的可能性增加了；这样要形成能连结银纹整个厚度的微纤变得更为困难(Kramer，1978；Haward 和 Daniels，1978)。已经在15.2节中提及的Kramer的工作表明，银纹是因缠结而使它稳定的(Kramer 和 Berger，1990)。对于缠结密度低的聚合物，数均分子量高使得聚合物更有利于通过含有链断裂的银纹化而破坏，于是增加银纹化强度。而对于缠结密度高的那些聚合物，有足够高的 $\overline{M}_n$ 阻止银纹化而代之以更合适的更容易的形变过程，即发生剪切屈服。因此不管一个给定的聚合物是更倾向于哪一种模式的形变，只要满足 $\overline{M}_n>M_c$ 的关系，总会使韧性增加。

15.4 结 束 语

• p. 762 •

我们已经努力在有限的篇幅中为读者指出聚合物的银纹化和断裂是极为复杂的现象。虽然我们对这些现象已经试图给出一个广泛能接受的综述，但是关于现象学及根本的机理两者无疑仍然存在一些争议，而且为不同材料所固有的很多特殊实验观察、形态学、环境条件、应力或应变历史等等已经被省略了。银纹化微观机理的某些方面已经借助于Cornell大学的Kramer和他的优秀合作者的实验和理论作了详细的解释。但是这一广阔题目的其余大部分仍在等待着解释以及发展一些模型。有兴趣探索本题目的读者可以进一步查阅本章末列出的综合参考文献。

15.5 致 谢

作者们感谢 Liang Bao Lui 博士将本综述从日文原作(Narisawa，1982)翻译成英文初稿。也感谢 Sonia Janich 和 Susan Wright 女士帮助编辑原稿。

15.6 参考文献

Andrews, E. H., Bevan, L. (1972), *Polymer 13*, 337.
Andrews, E. H., Levy, G. M. (1974), *Polymer 15*, 599.
Arad. S., Radon, J. C., Culver, L. E. (1973), *J. Appl. Polym. Sci. 17*, 1467.
Argon, A. S. (1974), *The Solid State of Polymers:* Geil, P. H., Baer, E., Wada, Y. (Eds.). New York: Marcel Dekker, p. 573.
Argon, A. S., Hannoosh, J. G. (1977), *Phil. Mag. 36*, 1195.
Argon, A. S., Salama, M. M. (1976), *Mater. Sci. Eng. 23*, 219.
Argon, A. S., Salama, M. M. (1977), *Phil Mag. 36*, 1217.
Argon, A. S., Hannoosh, J. G., Salama, M. M. (1977), *Fracture 1977, ICF4, Waterloo, Canada*, Vol. 1. New York: Pergamon, p. 445.
Bandyopadhyay, S., Brown, H. R. (1981), *J. Polym. Sci. Phys. 19*, 749.
Beardmore, P., Rabinowitz, S. (1975), *J. Mater. Sci. 10*, 1763.
Becht, J., Fischer, H. (1969), *Koll. Z. Z. Polym. 229*, 167.
Becht, J., Fischer, H. (1970), *Koll. Z. Z. Polym. 240*, 776.
Behan, P., Bevis, M., Hull, D. (1975), *Proc. Roy. Soc. A 343*, 525.
Benbow, J. J. (1961), *Proc. Roy. Soc. 78*, 970.
Benbow, J. J., Roesler, F. C. (1957), *Proc. Roy. Soc. 70 B*, 201.
Berger, L. L., Kramer, E. J. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 3536.
Bernier, G. A., Kambour, R. P. (1968), *Macromol. 1*, 393.
Berry, J. P. (1961 a), *J. Polym. Sci. 50*, 107.
Berry, J. P. (1961 b), *J. Polym. Sci. 50*, 313.
Berry, J. P. (1961 c), *SPE J. Trans. 1*, 3.
Berry, J. P. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 1741.
Berry, J. P. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 62.
Berry, J. P. (1964), *J. Polym. Sci. A 2*, 4069.
Bevan, L. (1982), *J. Appl. Polym. Sci. 27*, 4263.
Brady, T. E., Yeh, G. S. Y. (1973), *J. Mater. Sci. 8*, 1083.
Breuer, H. (1979), *Angew. Makromol. Chem. 78*, 45.
Breuer, H. (1985), in: *Polymer Blends and Mixtures:* Walsh, D. J., Higgins, J. S., Maconnachie, A. (eds.). Dordrecht: Martinus Nijhoff, p. 375.
Broutman, L. J., McGarry, F. C. (1963), *J. Appl. Polym. Sci. 9*, 589.
Brown, H. R., Chin, T. H. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 677.
Brown, H. R., Stevens, G. (1978), *J. Mater. Sci 13*, 2373.
Brown, H. R., Ward, I. M. (1973), *Polymer 14*, 469.
Campbell, D., Peterlin, A. (1968), *J Polym. Sci. B6*, 481.
Camwell, L., Hull, D. (1973), *Phil. Mag. 27*, 1135.
Chan, M. K. V., Williams, J. G. (1981), *Polym. Eng. Sci. 21*, 1019.
Chan, T., Donald, A. M., Kramer, E. J. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 676.
Chau, C. C., Li, J. C. M. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 434.
Chau, C. C., Li, J. C. M. (1980), *J. Mater. Sci. 15*, 1898.
Chau, C. C., Li, J. C. M. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 1858.
Cherry, B. W., Thomson, K. W. (1981 a), *J. Mater. Sci. 16*, 1913.
Cherry, B. W., Thomson, K. W. (1981 b), *J. Mater. Sci. 16*, 1925.
Cornes, P. L., Haward, R. N. (1974), *Polymer 15*, 149.
Cornes, P. L., Smith, K., Haward, R. N. (1977), *J. Polym. Sci. Phys. 15*, 955.
Cross, A., Haward, R. N. (1973), *J. Polym. Sci. Phys. 11*, 2423.
DeVries, K. L. (1971), *J. Polym. Sci. C32*, 325.
DeVries, K. L., Farris, S. J. (1970), *Intern. J. Fract. Mech. 6*, 411.
DeVries, K. L., Lloyd, B. A., Williams, M. L. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 4644.
Döll, W., Weidmann, G. W. (1979), *Prog. Colloid. Polym. Sci. 66*, 291.
Donald, A. M., Kramer, E. J. (1981), *Phil. Mag. A 43*, 857.
Donald, A. M., Kramer, E. J. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 1871.
Doyle, M. J. (1975), *J. Polym. Sci. Phys. 13*, 2429.
El-Hakeem, H., Marshall, G. P., Zichy, E. L., Culver, L. E. (1975), *J. Appl. Polym. Sci. 19*, 3039.
Fellers, J. F., Kee, B. F. (1974), *J. Appl. Polym. Sci. 18*, 2355.
Fernando, P. L., Williams, J. G. (1980), *Polym. Eng. Sci. 20*, 215.
Fields, R. J., Ashby, M. F. (1976), *Phil. Mag. 33*, 33.
Frazer, R. A. W., Ward, I. M. (1978), *Polymer 19*, 220.
Friedrich, K. (1977), *Fracture 1977, ICF4, Waterloo, Canada*, Vol. 3. New York: Pergamon, p. 1119.
Friedrich, K. (1983), *Adv. Polym. Sci. 52/53*, 225.
Garton, A., Carlsson, D. J., Sturgeon, P. Z., Wiles, D. M. (1977), *J. Polym. Sci. Phys. 15*, 2013.
Garton, A., Carlsson, D. J., Stepaniak, R. F., Wiles, D. M. (1978), *Polym. Eng. Sci. 18*, 923.
Gent, A. N. (1970), *J. Mater. Sci. 5*, 925.
Gent, A. N. (1973), *J. Macromol. Sci. – Phys. B8*, 597.
Glad, M. D. (1986), Ph.D. Thesis, Cornell University. Ithaca, NY.
Grade, A. M., Weiss, V. (1972), *Metall. Trans. 3*, 2810.
Graham, I. D., Williams, J. G., Zichy, E. L. (1976), *Polymer 17*, 439.
Griffith, A. A. (1921), *Phil. Trans. Roy. Soc. A 221*, 163.
Gupta, S. K., Quesnel, D. J., Lambropoulos, J. (1986), *J. Appl. Polym. Sci. 32*, 5585.
Hahn, G. T., Rosenfeld, A. R. (1965), *Acta Metall. 13*,

293.
Hashemi, S., Williams, J. G. (1986), *J. Mater. Sci. 20*, 922.
Haward, R. N., Daniels, H. E. (1978), *J. Polym. Sci. Phys. 16*, 1169.
Henkee, C. S., Kramer, E. J. (1984), *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., 22*, 721.
Henry, L. F. (1974), *Polym. Eng. Sci. 14*, 167.
Higuchi, M. (1958), *Repts. Res. Inst. Appl. Mech., Kyushu Univ. 6*, 173.
Hill, R. (1950), *The Mathematical Theory of Plasticity*. Oxford: Oxford Univ. Press.
Hoarse, J., Hull, D. (1972), *Phil. Mag. 26*, 443.
Hobbs, S. Y., Bopp, R. C. (1980), *Polymer 21*, 559.
Hoffman, R. D., Richmond, O. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 4289.
Hsiao, C. C., Sauer, J. A. (1959), *J. Appl. Phys. 21*, 1071.
Hull, D. (1970), *J. Mater. Sci. 5*, 357.
Irwin, G. R. (1948), *Fracturing of Metals*. Cleveland: ASM, p. 152.
Irwin, G. R., Kies, J. A., Weld, J. (1952), *Res. Suppl. 31*, 95.
Irwin, G. R., Kies, J. A., Smith, H. L. (1958), *Proc. ASTM 58*, 640.
Ishikawa, M., Narisawa, I. (1983), *J. Mater. Sci. 18*, 1947.
Ishikawa, M., Narisawa, I., Ogawa, H. (1976), *Polym. J. 8*, 391.
Ishikawa, M., Narisawa, I., Ogawa, H. (1977), *J. Polym. Sci. Phys. 15*, 1791.
Ishikawa, M., Ogawa, H., Narisawa, I. (1981), *J. Macromol. Sci. Phys. B19*, 421.
Israel, S. J., Thomas, E. L., Gerberich, W. W. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 2128.
Jacques, C. H. M., Wyzgoski, M. G. (1979), *J. Appl. Polym. Sci. 23*, 1153.
Kambour, R. P. (1964a), *J. Polym. Sci. A 2*, 4159.
Kambour, R. P. (1964b), *Polymer 5*, 143.
Kambour, R. P. (1965), *J. Polym. Sci. A 3*, 1713.
Kambour, R. P. (1966a), *J. Polym. Sci. A-2, 4*, 17.
Kambour, R. P. (1966b), *J. Polym. Sci. A-2, 4*, 349.
Kambour, R. P. (1973), *J. Polym. Sci. D., Macromolecular Reviews*, Vol. 7, 1.
Kambour, R. P., Kopp, R. W. (1969), *J. Polym. Sci. A-2, 7*, 183.
Kambour, R. P., Miller, S. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 823.
Kambour, R. P., Smith, S. A. (1979), *4th Int. Conf. Deform. Yield, Fract. of Polymers, Churchill College, Cambridge*.
Kambour, R. P., Yee, A. F. (1981), *Polym. Eng. Sci. 21*, 218.
Kambour, R. P., Gruner, C. L., Romagosa, E. E. (1973), *J. Polym. Sci. Phys. 11*, 1879.
Kambour, R. P., Holik, A. S., Miller, S. (1978), *J. Polym. Sci. Phys. 16*, 91.
Kausch, H. H. (1970), *Revs. Macromol. Chem. C4*, 243.
Kausch, H. H. (1976), *Kunststoffe 66*, 538.
Kausch, H. H., Becht, J. (1970), *Rheol. Acta. 9*, 137.
Kausch, H. H., Becht, J. (1972), *Koll. Z. Z. Polym. 250*, 1048.
Kitagawa, M. (1972), *Zairyo* (*Materials*, in Japanese) *21*, 1012.
Kitagawa, M., Montomura, K. (1974), *J. Polym. Sci. Phys. 12*, 1979.
Kitagawa, M., Motomura, K. (1976), *Nihoonkiron* (in Japanese) *42*, 676.
Knauss, W. G. (1965), *Proc. 1st Int. Conf. Fract., Sendai*, Vol. 2, p. 1139.
Kramer, E. J. (1975), *J. Polym. Sci. Phys. 13*, 509.
Kramer, E. J. (1978), *J. Mater. Sci. 14*, 1381.
Kramer, E. J. (1983), *Adv. Polym. Sci. 52/53*, 1.
Kramer, E. J., Berger, L. L. (1990), *Adv. Polym. Sci. 91/92*, 1.
Kramer, E. J., Bubeck, R. A. (1978), *J. Polym. Sci. Phys. 16*, 1195.
Kramer, E. J., Krenz, H. G., Ast, D. G. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 1093.
Krenz, H. G., Ast, D. G., Kramer, E. J. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 2198.
Lauterwasser, B. D., Kramer, E. J. (1979), *Phil. Mag. A39*, 469.
Lloyd, B. A., DeVries, K. L., Williams, M. L. (1972), *J. Polym. Sci. A-2, 10*, 1415.
Marshall, G. P., Culver, L. E., Williams, J. G. (1970), *Proc. Roy. Soc. Lond. A319*, 165.
Marshall, G. P., Culver, L. E., Williams, J. G. (1973), *Intern. J. Fract. 9*, 295.
Matsushige, K., Baer, E., Radcliffe, S. V. (1975), *J. Macromol. Sci. Phys. B11*, 566.
Meinel, G., Peterlin, A. (1968), *J. Polym. Sci., A-2, 6*, 587.
Meinel, G., Peterlin, A., Sakaoku, K. (1968), *Analytical Calorimetry*: Porter, R. S., Johnson, J. F. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 15.
Mills, N. J. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 363.
Mills, N. J., Walker, N. (1976), *Polymer 17*, 335.
Miltz, J., DiBenedetto, A. T., Petrie, S. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2037.
Misaki, T., Hirohata, T., Yoshii, M., Hamasaki, T. (1989), *J. Appl. Polym. Sci. 37*, 2617.
Morgan, G. P., Ward, I. M. (1977), *Polymer 18*, 87.
Murray, J., Hull, D. (1969), *Polymer 10*, 431.
Murray, J., Hull, D. (1970a), *J. Polym. Sci. A-2, 8*, 159.
Murray, J., Hull, D. (1970b), *J. Polym. Sci., A-2, 8*, 583.
Murray, J., Hull, D. (1970c), *J. Polym. Sci. A-2, 8*, 1521.
Murray, J., Hull, D. (1971), *J. Mater. Sci. 6*, 1277.
Nagamura, T., Takayanagi, M. (1974), *J. Polym. Sci. Phys. 12*, 2019.
Nagamura, T., Fukitani, K., Takayanagi, M. (1975), *J. Polym. Sci. Phys. 13*, 1515.
Nagamura, T., Kusumoto, N., Takayanagi, M. (1973), *J. Polym. Sci. Phys. 11*, 2357.
Narisawa, I. (1972a), *Zairyokyodogakkai-shi* (*Proc. Jpn. Soc. Strength Mat.*, in Japanese) *7*, p. 8.
Narisawa, I. (1972b), *J. Polym. Sci. A-2, 10*, 1789.
Narisawa, I. (1982), *Strength and Fracture of Polymers* (in Japanese). Tokyo: Ohm Publishing Co., p. 162.

Narisawa, I., Ishikawa, M. (1990), *Adv. Polym. Sci. 91/92,* 353.
Narisawa, I., Kondo, T. (1972), *Zairyo* (*Materials,* in Japanese) *21,* 315.
Narisawa, I., Kondo, T. (1973), *J. Polym. Sci. Phys. 11,* 223.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H. (1976), *Polym. J. 8,* 181.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H. (1977), *J. Polym. Sci. 15,* 2227.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H. (1978a), *Zairyokyodagakkai-shi* (*Proc. Jpn. Soc. Strength Mat.,* in Japanese) *12,* p. 156.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H. (1978b), *Zairyokyodogakkai-shi* (*Proc. Jpn. Soc. Strength Mat.,* in Japanese) *13,* p. 104.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H., Sato, T. (1979), *Materials 28,* 543.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H. (1980a), *J. Mater. Sci. 15,* 2059.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Ogawa, H. (1980b), *Phil. Mag. A41,* 331.
Narisawa, I., Ishikawa, M., Murayama, B., Ogawa, H. (1980c), *Koron 36,* 331.
Newmann, L. V., Williams, J. G. (1980), *J. Mater. Sci 15,* 773.
Nimmer, R. P. (1991), *General Electric,* private communication.
Olf, H. G., Peterlin, A. (1974), *J. Polym. Sci. Phys. 12,* 2209.
Orowan, E. (1949), *Repts. Prog. Phys. 12,* 185.
Oxborough, R. J., Bowden, P. B. (1973), *Phil. Mag. 28,* 547.
Oxborough, R. J., Bowden, P. B. (1974), *Phil. Mag. 30,* 171.
Parvin, M. (1981), *J Mater. Sci. 16,* 1796.
Parvin, M., Williams, J. G. (1975a), *Intern. J. Fract. 11,* 963.
Parvin, M., Williams, J G. (1975b), *J. Mater. Sci. 10,* 1883.
Peterlin, A. (1969), *J. Polym. Sci. A-2, 7,* 1151.
Peterlin, A. (1971a), *J. Polym. Sci. C-32,* 297.
Peterlin, A. (1971b), *Intern. J. Fract. Mech. 7,* 496.
Peterlin, A. (1972), *J. Macromol. Sci. Phys. B-6,* 583.
Peterlin, A. (1974a), *Pure and Appl. Chem. 39,* 239.
Peterlin, A. (1974b), *The Solid State of Polymers:* Geil, P. H., Baer, E., Wada, Y. (Eds.). New York: Marcel Dekker, p. 83.
Peterlin, A. (1975), *Int. J. Fract. 11,* 761.
Peterson, T. L., Ast, D. G., Kramer, E. J. (1974), *J. Appl. Phys. 45,* 4420.
Phillips, D. C., Scott, J. M., Jones, M. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 311.
Pitman, G. L., Ward, I. M. (1979), *Polymer 20,* 895.
Plummer, C. J. G., Donald, A. M. (1989), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 27,* 327.
Regel, V. R. (1956), *J. Tech. Phys. USSR 26,* 359.
Rudd, J. F. (1973), *Polym. Lett. 1,* 1.
Saffman, P. G., Taylor, G. I. (1958), *Proc. Roy. Soc. Lond. A245,* 312.
Sato, K. (1965), *Kobunshi Kagaku* (*Polym. J.,* in Japanese) *22,* 148.
Sato, Y. (1966), *Kobunshi Kagaku* (*Polym. J.,* in Japanese) *23,* 69.
Sauer, H. A., Marin, J., Hsiao, J. J. (1949), *J. Appl. Phys. 20,* 507.
Sauer, J. A., Hsiao, C. C. (1953), *Trans. ASME 75,* 895.
Serrano, A. M., Welsch, G. E., Gibala, R. (1982), *Polym. Eng. Sci. 22,* 946.
Shirrer, R., Goett, C. (1980), *Intern. J. Fract. 16,* R133.
Smith, K., Haward, R. N. (1977), *Polymer 18,* 745.
Smith, T. L. (1958), *J. Polym. Sci. 32,* 99.
Smith, T. L. (1965), *Polym. Eng. Sci. 5,* 270.
Smith, T. L. (1969), *Rheology, Theory and Application,* Vol. 5: Eirich, F. R. (Ed.). New York: Academic Press, p. 127.
Sternstein, S. S., Meyers, F. A. (1974), *The Solid State of Polymers:* Geil, P. H., Baer, E., Wada, Y. (Eds.). New York: Marcel Dekker, p. 539.
Sternstein, S. S., Onchin, L., Silverman, A. (1963), *Appl. Polym. Symp. 7,* 175.
Svensson, N. L. (1961), *Proc. Roy. Soc. 77,* 876.
Takahashi, K., Kimura, M., Hyodo, S. (1978), *J. Mater. Sci. 13,* 2718.
Ting, R. Y. (1981), *J. Mater. Sci. 16,* 3059.
Truss, R. W., Chadwick, G. A. (1977), *J. Mater. Sci. 12,* 1383.
Valanis, K. C., Yilmazer, U. (1978), *Eng. Fract. Mech. 10,* 659.
Verheulpen-Heymans, N. (1979), *Polymer 20,* 356.
Verheulpen-Heymans, N., Bauwens, J. C. (1976a), *J. Mater. Sci. 11,* 1.
Verheulpen-Heymans, N., Bauwens, J. C. (1976b), *J. Mater. Sci. 11,* 7.
Verma, G. S. P., Peterlin, A. (1970), *Koll. Z. Z. Polym. 236,* 111.
Verma, G. S. P., Peterlin, A. (1972), *J. Macromol. Sci.-Phys. B6,* 583.
Vincent, P. I., Raha, S. (1972), *Polymer 13,* 283.
Walker, N., Haward, R. N., Hay, J. N. (1979a), *J. Mater. Sci. 14,* 1085.
Walker, N., Hay, J. N., Haward, R. N. (1979b), *Polymer 20,* 1056.
Walker, N., Haward, R. N., Hay, J. N. (1981), *J. Mater. Sci. 16,* 817.
Wang, T. T., Matsuo, M., Kwei, T. K. (1971), *J. Appl. Phys. 42,* 4188.
Weidmann, G. W., Döll, W. (1976), *Colloid Polym. Sci. 254,* 205.
Weidmann, G. W., Döll, W. (1978), *Intern. J. Fract. 14,* R189.
Wellinghoff, S. T., Baer, E. (1975). *J. Macromol. Sci. Phys. B11,* 367.
Wellinghoff, S. T., Baer, E. (1978), *J. Appl. Polym. Sci. 22,* 2025.
Wu, G. M., Shultz, J. M. (1989), *Polym. Eng. Sci. 29,* 405.
Wyzgoski, M. G., Yeh, G. S. Y. (1974), *J. Macromol. Sci. Phys. B10,* 647.
Yaffe, M. B., Kramer, E. J. (1981), *J. Mater. Sci. 16,* 2130.
Yamani, S., Young, R. J. (1977), *Polymer 18,* 1075.

Yamani, S., Young, R. J. (1979), *J. Mater. Sci. 14*, 1609.
Yang, A.-C. M., Kramer, E. J., Kuo, C. C., Phoenix, S. L. (1986a), *Macromolecules 19*, 2010.
Yang, A.-C. M., Kramer, E. J., Kuo, C. C., Phoenix, S. L. (1986b), *Macromolecules 19*, 2020.
Yokobori, T. (1975), *Strength of Materials* (in Japanese), 2nd ed. Tokyo: Iwanami, p. 121.
Young, R. J., Beaumont, W. R. (1976), *Polymer 17*, 717.
Zhurkov, S. N., Kuksenko, V. S. (1965), *Intern. J. Fract. Mech. 1*, 629.
Zhurkov, S. N., Tomashevskii, E. E. (1966), *Proc. of the Conf. on the Physical Basis of Yield and Fracture, Oxford:* Stickland, A. C. (Ed.). London: Institute of Physics, p. 200.
Zhurkov, S. N., Tomashevskii, E. E., Zakrevskii, V. A. (1964), *Fiz. Tver. Tera. 6*, 1912.
Zhurkov, S. N., Kuksenko, V. S., Slutsker, A. I. (1969b), *Fracture:* Pratt, P. L. (Ed.). London: Chapman and Hall, p. 531.
Zhurkov, S. N., Vettegren, V. I., Korsukov, E., Novak, I. I. (1969a), *Fracture:* Pratt, P. L. (Ed.). London: Chapman and Hall, p. 545.

一般阅读资料

Kambour, R. P. (1973), *A Review of Crazing and Fracture in Thermoplastics, J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 7*, 1.
Kausch, H. H. (Ed.) (1983), *Crazing in Polymers*, Vol. 52/53 of *Adv. Polymer Sci.* Berlin: Springer-Verlag.
Kausch, H. H. (Ed.) (1990), *Crazing in Polymers, Vol. 2*, Vol. 91/92 of *Adv. Polymer Sci.* Berlin: Springer-Verlag.
Kausch, H. H. (1978), *Polymer Fracture*. Berlin: Springer-Verlag.
Kinloch, A., Young, R. (1984), *Fracture of Polymers*. London: Applied Science.

索　引